

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
Keemia instituut

Egle Truska  
**Hõbeda nanoosakeste mõju  $\text{TiO}_2$  nanoosakeste fotokatalüütilistele  
omadustele**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Urmas Joost  
Vambola Kisand  
Meeri Visnapuu

Tartu 2015

## Sisukord

Töös kasutatavad lühendid ja eestindused .....	4
Sissejuhatus .....	5
1. Valdkonna ülevaade .....	6
1.1 Hõbeda nanoosakeste süntees ja kasutusvaldkonnad .....	6
1.2 Titaandioksiidi nanoosakeste süntees ja kasutusvaldkonnad .....	8
1.3 Osakeste puhastamine ja hoiustamine .....	12
1.4 Nano-TiO <sub>2</sub> /nano-Ag kiled ja nende fotokatalüütilised omadused .....	12
1.5 Nanoosakeste karakteriseerimise meetodid .....	15
1.5.1 Dünaamilise valguse hajumise meetod .....	15
1.5.2 Transmissioonelektronmikroskoopia .....	16
1.5.3 Raman spektroskoopia .....	16
1.5.4 Skaneeriv elektronmikroskoopia .....	17
1.5.5 Röntgenfluorestsentsanalüüs .....	18
1.5.6 Röntgenfotoelektronspektroskoopia .....	18
1.5.7 UV-Vis spektroskoopia .....	19
2. Eksperimentaalne osa .....	20
2.1 Sünteesides kasutatud kemikaalid ja aparatuur .....	20
2.2 Ag nanoosakeste süntees .....	21
2.3 TiO <sub>2</sub> nanoosakeste süntees .....	22
2.4 Nano-TiO <sub>2</sub> /nano-Ag kilede valmistamine .....	23
3. Tulemused ja arutelu .....	24
3.1 Nanoosakeste karakteriseerimine .....	24
3.1.1 Suurus ja morfoloogia (DLS, TEM) .....	24
3.1.2 Kristalliline koostis (Raman spektroskoopia) .....	27
3.2 Nano-TiO <sub>2</sub> /nano-Ag kilede karakteriseerimine ja fotokatalüütilisuse hindamine .....	27

<b>3.2.1 Morfoloogia ja elementkoostis (SEM/EDX) .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.2 UV-kiirguse mõju kilede elementkoostisele hinnatuna XRF abil.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.3 UV-kiirguse mõju kilede elementkoostisele hinnatuna XPS abil .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2.4 Fotokatalüütilisuse hindamine värvaine lagunemise jälgimise teel (UV-Vis spektroskoopia) .....</b>	<b>36</b>
<b>Kokkuvõte .....</b>	<b>39</b>
<b>Tänuavaldused .....</b>	<b>41</b>
<b>Summary .....</b>	<b>42</b>
<b>Kasutatud kirjandus .....</b>	<b>44</b>
<b>Lisad.....</b>	<b>49</b>
<b>Kasutusõigus .....</b>	<b>50</b>

## Töös kasutatavad lühendid ja eestindused

c	kontsentratsioon
CPS	ühikut sekundis, ingl. k <i>counts per second</i>
DLS	dünaamiline valguse hajumine, ingl. k <i>dynamic light scattering</i>
EDX	energiadispersiivne röntgenspektroskoopia, ingl. k <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
EG	etüleenglükool
Kaardistamine	ingl. k <i>mapping</i>
mw	molekulmass, ingl. k <i>molecular weight</i>
PVP	polüvinüülpürrolidoon
SEM	skaneeriv elektronmikroskoopia, ingl. k <i>scanning electron microscope</i>
TEM	transmissioonelektronmikroskoopia, ingl. k <i>transmission electron microscopy</i>
UV-Vis	ultravioletse ja nähtava valguse spektroskoopia, ingl. k <i>ultraviolet-visible spectroscopy</i>
Vurrkatmine	ingl. k <i>spin coating</i>
XPS	röntgenfotoelektronspektroskoopia, ingl. k <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRF	röntgenfluorestsentsanalüüs, ingl. k <i>X-ray fluorescence analysis</i>

## Sissejuhatus

Käesoleva töö eesmärgiks oli kasutada titaandioksiidi ( $\text{TiO}_2$ ) ja hõbeda nanoosakesi fotokatalüütiliste ning antimikroobsete pinnakatete väljatöötamisel. Nimetatud omadustega pinnakatted ja ühendid on olulised näiteks keskkonnatehnoloogias ja tervishoiuvaldkonnas [1]. Nanomõõtmeter  $\text{TiO}_2$  ja hõbedaosakeste antimikroobseid omadusi on uuritud, kuid nende efektiivne ja samaaegne rakendamine pinnakatetes vajab veel arendamist [2,3].

$\text{TiO}_2$  nanomõõtmeter osakesi toodetakse palju ning need on suhteliselt odavad.  $\text{TiO}_2$  osakesed on tuntud heade fotokatalüütiliste omaduste poolest. Fotokatalüüsi initsiaatoriks on juhtivustsooni elektron. Kui elektron-auk paar liiga kiirelt rekombineerub, siis väheneb fotokatalüüsi aktiivsus. [4] Hõbeda nanoosakesed  $\text{TiO}_2$  kiledes võivad takistada elektron-auk paari rekombineerumist ning seeläbi positiivselt mõjutada  $\text{TiO}_2$ -põhiste süsteemide fotokatalüütilisi omadusi. Kui  $\text{TiO}_2$  kile pind liiga tihedalt hõbeda nanoosakestega katta, siis pinna fotokatalüütilised omadused hoopis kahanevad, sest kiirgus ei jõua  $\text{TiO}_2$  osakesteni. [5] Teatud tingimustel on ka võimalik, et hõbeda nanoosakesed käituvad elektron-auk paaride rekombinatsioonitsentritena ning vähendavad  $\text{TiO}_2$  fotokatalüütilisi omadusi [6].

Hõbeda ja  $\text{TiO}_2$  nanoosakestest koos valmistatud kiledel on mitmeid eeliseid: õiges osakeste vahekorras võib paraneda  $\text{TiO}_2$  fotokatalüütiline toime ning hõbeda nanoosakeste lisamine kiledesse annab pinnale antimikroobsed omadused läbi hõbeda ionide olemasolu [7]. Seeläbi on võimalik saada katteid, mis päikese käes oleksid antimikroobsed ja isepuhastuvad, kuid säilitaksid oma antimikroobsed toimed ka pimedas tänu hõbeda ionide olemasolule. Selliseid katteid oleks tarvilik kasutada näiteks avalikes ruumides hügieenilisuse tagamisel [1,7].

Uurimistöö hõlmab endas hõbeda ja titaandioksiidi nanomõõtmeter osakeste sünteesi ning nendest kilede valmistamist. Kõigepealt antakse ülevaade hõbeda ja titaandioksiidi nanoosakestest, nende omadustest ja fotokatalüüsi mehhanismidest. Seejärel tutvustatakse nanoosakeste karakteriseerimiseks kasutatud mõõtmistehnikaid ning töö lõpuosas antakse ülevaade saadud mõõtmistulemustest.

Käesoleva töö eesmärkideks seati

- nano- $\text{TiO}_2$ /nano-Ag ja nano- $\text{TiO}_2$  kilede fotokatalüütiliste omaduste võrdlemine.
- nano- $\text{TiO}_2$  fotokatalüütiliste omaduste ja kaasnenud muutuste kirjeldamine hõbeda nanoosakeste lisamisel.
- $\text{TiO}_2$  nanoosakeste fotokatalüütilise toime selgitamine Ag nanoosakestele.

# 1. Valdkonna ülevaade

## 1.1 Hõbeda nanoosakeste süntees ja kasutusvaldkonnad

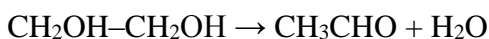
Hõbeda nanoosakesed on suure tähelepanu all tänu nende erisugustele antimikroobsetele, optilistele, keemilistele ja elektrilistele omadustele sõltuvalt osakeste koostisest, kristallfaasist, struktuurist, suurusest ja kujust [8]. Ag nanoosakesi loetakse ohutuks loomsetele rakkudele, kuid väga toksiliseks bakteritele, näiteks *Escherichia coli*-le. [2] Suure eripindalaga väikesed hõbedaosakesed pääsevad kiiremini ja suuremas hulgas bakterite pärilikkusaineni [9]. Samas on näidatud, et hõbeda nanoosakestest suuremat toksilist mõju võivad avaldada nanoosakestest eralduvad  $\text{Ag}^+$ -ioonid [7]. Lisaks saab hõbeda nanoosakesi ja –materjale kasutada väga erinevates valdkondades, näiteks bioloogilistes nanosensorites ja optilistes seadmetes. Hõbeda nanoosakeste lisandeid kasutatakse elektrit juhtivates sideainetes, sest nad parandavad nende ainete juhtivusomadusi, tekitades ühendusalasid juhtivate täiteainete vahel. Sellisel juhul on võimalik uudsete elektrit juhtivate sideainetega saavutada olukord, kus nad oleksid korraga nii head sideained kui ka elektrijuhist materjalid. [8]

Oluline on välja töötada lihtne ja efektiivne sünteesimeetod kindlate omadustega hõbeda nanoosakeste valmistamiseks. Põhilised praegu kasutusel olevad meetodid on polüoolsüntees [10], hüdrotermiline meetod [11], elektrokeemilised tehnikad [9] ja UV-kiirgusega fotoreduktseerimise tehnikad [12]. Nende abil on võimalik sünteesida Ag nanoprismasid, -plaate, -vardaid, -sfääre ning -traate. Kõigi nende meetodite hinna, lihtsuse ja saagise võrdluses paistab hetkel kõige parem meetod olevat polüoolsüntees, mida saab läbi viia õhukeskkonnas [22]. Polüoolsüntees põhineb anorgaanilise soola reduktseerimisel polüooliga kõrgemal temperatuuril. Agglomeratsiooni vältimiseks kasutatakse pindaktiivseid aineid. Xia *et al.* töötasid välja sobiva polüoolsünteesi kontrollitud kujuga Ag nanotraatide saamiseks. Selle meetodi korral kasutati etüleenglükooli (EG) nii solventi kui reduktseeriva ühendina, polüvinüülpirrolidooni (Joonis 8, PVP) stabiliseeriva ühendina ning hõbenitraati ( $\text{AgNO}_3$ ) hõbeda ionide lähteainena. [15] Polüoolsünteesi võivad segada mõnede soolade lisandid lahuses, mis mõjutavad produktide omadusi [14].

Käesoleva töö käigus kasutati hõbeda nanoosakeste saamiseks polüoolsünteesi. Võimalik on nukleatsiooni algatajateks kasutada erinevaid metallide ioone, mille võreparameetrid ja kristallstruktuur on sarnane hõbedaosakestele, näiteks  $\text{PtCl}_2$  [16],  $\text{FeCl}_3$  [8] või  $\text{NaCl}$  [17]. Käesolevas töös muid lisandeid ei kasutatud. Reduktseerijana oli kasutusel EG,

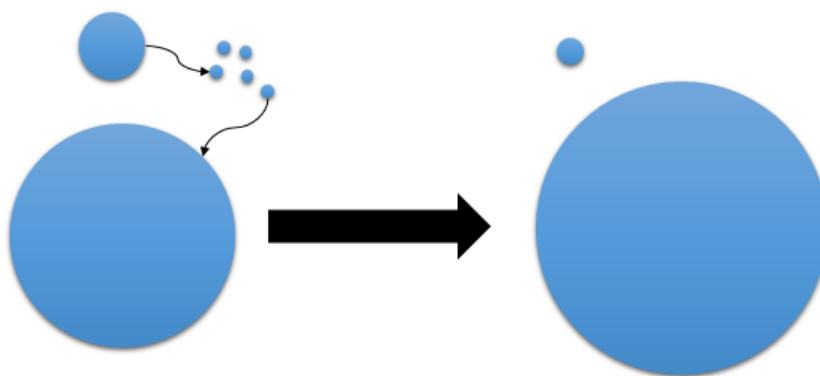
mis redutseeris hõbeda ioonid hõbeda aatomiteks, mis omakorda ühinesid nanoosakesteks. Tekkinud nanoosakeste stabiliseerijana ja kasvu suunajana oli kasutusel polüvinüülpürrolidoon (PVP). PVP seondub eelistatult ainult teatud kristalltasanditega ja vähendab seega vastavas suunas osakeste kasvu. Osakeste kasv toimub PVP-ga katmata kristalltasandite suunaliselt ja tulemusena saavutatakse osakese suunatud kasv ning nanotraatide teke. Lisaks PVP-le kasutatakse osakeste kasvu suunamiseks erinevaid metallioone. Lisades PVP-d sobivas koguses ei ole tarvis teiste metallisoolade lisamine reaktsioonisegusse (antud töös lisandeid ei kasutatud). [18] Kui PVP-d lisada reaktsioonisegusse suures ülehulgas, siis erinevad kristalltasandid kaetakse ühtlaselt ning saavutatakse isotroopne hõbeda nanoosakeste kasv ning tekkinud osakesed on sfäärilised. Seega väiksemate PVP kogustega saadakse nanotraadid, PVP ülehulgas sfäärid. [16]

Üldine  $\text{Ag}^+$  ionide redutseerimise mehhanism EG poolt on järgmine:



Hõbedaosakesed tekivad lahusesse ning kui küllastatus on piisavalt suur, siis kaasneb sellega nukleatsioon ja osakeste kasv [20].

$\text{Ag}^+$  ionide lisamisel reaktsioonisegusse hakkavad homogeenne nukleatsiooni käigus moodustuma  $\text{Ag}$  nanoosakesed. PVP molekulide keemilise adsorptsiooni tõttu  $\text{Ag}$  nanoosakestele pidurdub osakeste kasv ning moodustunud  $\text{Ag}$  osakesed jäävad nanoskaalasse. Protsessi jätkudes hakkavad osad  $\text{Ag}$  nanoosakesed uuesti lahustuma ning kasvama suuremateks nanoosakesteks. Seda protsessi tuntakse kui Ostwaldi kasvamine (Joonis 1). [21]



**Joonis 1.** Ostwaldi kasvamise protsess. Osakesed võivad uuesti lahustuda väiksemateks osakesteks ning ühineda olemasolevate suuremate osakestega, mille pinnaenergia on madalam.

Oluline on sobiv kiirus  $\text{AgNO}_3/\text{EG}$  lahuse lisamiseks reaktsioonisegusse. Lahuse liiga kiirel lisamisel tekib palju väikese läbimõõduga Ag osakeste klastreid Ag üleküllastatuse tõttu. Tekkinud väikesed klastrid lahustuvad uuesti ning ühinevad suuremate osakestega. Vastupidiselt  $\text{AgNO}_3/\text{EG}$  lahust liiga aeglaselt reaktsioonisegusse lisamisel hakkavad  $\text{Ag}^+$  ioonide puudujäägi tõttu suured klastrid ja Ag nanoosakesed uuesti lahustuma ning uuesti koaguleeruma suuremateks osakesteks. [21]

## **1.2 Titaandioksiidi nanoosakeste süntees ja kasutusvaldkonnad**

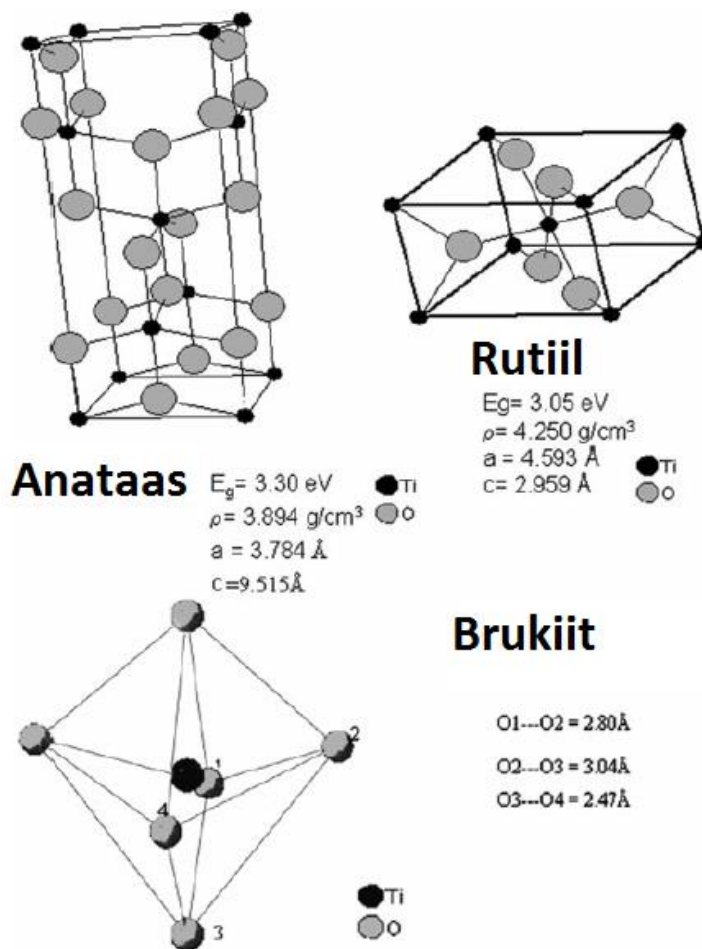
Titaandioksiidi nanokristalle uuritakse nende võimalike erinevate kasutusvaldkondade tõttu. Olenevalt osakeste suurusest, suurusjaotusest, kristalsusest, kristallfaasist ja morfoloogiast saab titaandioksiidi nanoosakesi kasutada näiteks optikas, katalüsaatoritena, gaasisensorites, pigmendina või fotogalvaaniliste elementidena. Titaandioksiidi osakeste läbimõõdu vähendamine alla 10 nm suurendab järsult nende reaktiivsust, mis on tingitud eripinna suurenemisest. Tõenäoliselt on osakese suurus üks olulisemaid omadusi määravaid parameetreid, sest sellel on väga suur mõju aine magnetilistele, mehaanilistele, elektroonsetele ja optilistele omadustele. [22]

Titaandioksiidi kolloidahuseid ja kilesid saab kasutada sensorites [23], katalüütilistes [24], elektrokroomilistes [25], fotokatalüütilistes [26] ja elektroluminestsentsseadetes [27]. Elektrokromism on materjali omadus pöörduvalt muuta oma optilisi omadusi, näiteks läbipaistvust ja värvi elektrokeemilise oksüdatsiooni või redutseerimise käigus [25].  $\text{TiO}_2$  nanoosakestel on väga väike murdumisnäitaja, mis annab eelise paljude teiste ühendite ees kasutamaks neid päikesepaneelides, kus ei ole sel juhul enam niivõrd oluline kiirguse langemisnurk paneelile, sest tagasipeegelduv osa väheneb [28].

Titaandioksiid esineb kolme erineva kristallograafilise faasina: rutiili, anataasi ja brukiidina, millest kaks esimest on tetragonaalse struktuuriga ning brukiit ortorombilisega (Joonis 2). Brukiit ja anataas on metastabiilsed faasid, mis kuumutamisel muutuvad stabiilseks rutiiliks. [29] Erinevaid nano- $\text{TiO}_2$  faase kasutatakse olulistes tehnoloogilistes valdkondades. Näiteks anataasi struktuuri kasutatakse tänu selle headele fotoaktiivsetele omadustele päikeseenergia salvestajana ja fotokatalüsaatorina fotolagundamisel. Lisaks erinevatele kristallograafilistele faasidele sõltuvad nano- $\text{TiO}_2$  omadused suurel määral ka osakeste suurusest. [30] Fotokatalüütiliste omaduste saavutamiseks on vajalik UV-kiirguse abil



aktiveerimine 387 nm-st lühematel lainepikkustel [31]. Nano-TiO<sub>2</sub> keelutsooni laius on ligikaudu 3,2 eV, mis teeb TiO<sub>2</sub>-st suhteliselt suure keelutsooniga pooljuhi. Seepärast kulub rohkem energiat, et ergastada elektron valentstsoonist juhtivustsooni ning on vajalik nähtavast valgusest suurema energiaga UV-kiirgus. Sealt saab alguse fotokatalüütiline mehhanism, mis on võimeline lagundama süsinikühendeid CO<sub>2</sub>-ks ja veeks. [4]



**Joonis 2.** TiO<sub>2</sub> erinevad kristallstruktuurid [32].

Titaandioksiidi mitmete kasutusvaldkondade tõttu on arendatud TiO<sub>2</sub> nanoosakeste sünteesiks erinevaid meetodeid. Praegu on kasutusel näiteks sool-geel meetod [33,34], leeksüntees [35,36], mõjutamine ultraheliga [37] ja keemiline sadestamine aurufaasist [38,39]. Samuti on anataasi nanokristallide moodustumist palju uuritud TiCl<sub>4</sub> hüdrolüüsil. [30,40–42] Kõik need meetodid on väga tundlikud lähteainete kontsentratsioonide, moolsuhete, pH muutuste ja lisandite (nt SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NaCl, SnCl<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl) suhtes. Kõiki nimetatud tegureid on keeruline täpselt kontrollida ning seepärast on kindla suuruse, omaduste ja puhtusega osakeste saamine raskendatud. [30]

TiO<sub>2</sub> nanoosakesi on võimalik valmistada, kasutades hüdrotermilist tehnikat, mis seisneb kõrgete rõhkude ja temperatuuride rakendamises vesilahustele. Hüdrotermilisel titaandioksiidi nanoosakeste sünteesil on põhiline tähelepanu pööratud amorfse TiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O geeli töötlusele. See võib aset leida kas puhtas destilleeritud vees või mõningate lisandite, nagu hüdroksiidide, kloriidide ja leeliseliste metallide fluoriidide juuresolekul erinevatel pH väärtustel. Kõrgetel temperatuuridel on titaani anorgaaniliste lahuste hüdroolüüsil saadud amorfset või nanokristalset titaandioksiidi. [29]

Kõrgel temperatuuril TiOSO<sub>4</sub> vesilahust hüdroolüüsides saab sünteesida nanokristalset anataasi, mille kristallid suurenevad hüdrotermilise protsessi reaktsiooniaja ja temperatuuri kasvuga. Mida kauem süntees kestab ja mida kõrgem on temperatuur, seda rohkem osakesi liitub poorsete titaandioksiidi osakestega ja seeläbi moodustuvad suuremad struktuurid. Esialgsest lahuse koostisest sõltub, kui palju sisaldub produktis lisandina vett ja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> rühmi, millest viimase hulk omakorda väheneb sünteesi pikema kestuse ja kõrgema temperatuuriga. Viies TiOSO<sub>4</sub> hüdroolüüsi läbi madala pH-ga vesilahuses toimub moodustunud metastabiilse anataasi üleminek stabiilsesse rutiili. [29]

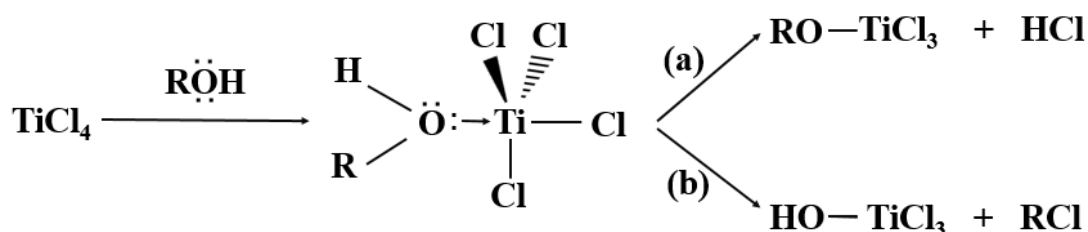
Üks levinumaid meetodeid TiO<sub>2</sub> nanoosakeste sünteesiks on sool-geel meetod. Sool-geel reaktsioonide käigus saadud osakeste kuju ja struktuur sõltuvad erinevate keemiliste reaktsioonide panusest kogu reaktsiooni mehhanismi. Keemilisteks reaktsioonideks selle meetodi juures on metall-orgaaniliste ühendite nagu metall-alkoksiidid (M(OR)<sub>n</sub>) kondensatsioonireaktsioonid ja hüdroolüüs. Meetodi lõpp-produktiks võib olla kolloidne või polümeerne geel. Tekkinud metall-okso-polümeeride makroskoopilises suuruses puhmakujulised osakesed võivad kogu lahuse ruumala hõivates moodustada geele, andes tulemuseks polümeerse geeli. Juhul, kui metall-okso-polümeeride osakeste suurused jäävad alla makroskoopilise taseme, on tulemuseks kolloidne geel, kus tahke faasi moodustavad nanoosakesed. [43]

Sool-geel meetodeid saab läbi viia nii vesikeskkonnas kui ka mitte-vesikeskkonnas. Vesikeskkonnas võib esineda probleeme, milleks võivad olla liiga kiired hüdroolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonid ning osakeste aglomereerumine madalal temperatuuril. Kuigi vesikeskkonnas reaktsiooni läbi viies saab kasutada osakeste aglomereerumise eest kaitsvaid ühendeid, näiteks heksadeküültrimetüülammooniumbromiidi (CTAB), siis saaduseks võib siiski olla amorfne nano-TiO<sub>2</sub>. Kristallstruktuuride saamiseks tuleb sellisel juhul veel hiljem kasutada UV-kiirgusega kiiritamist või hüdrotermilisi protsesse. [22] Käesolevas uurimistöös

kasutati TiO<sub>2</sub> nanoosakeste sünteesiks sool-geel meetodit mittevsesikeskkonnas, et vältida neid probleeme.

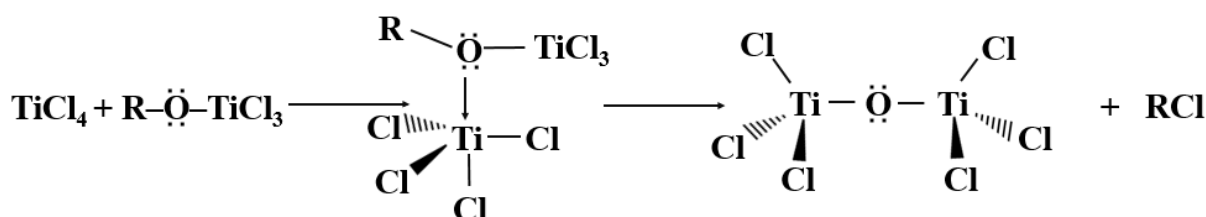
Tekkivate osakeste suurus sõltub oligomeeride ja polümeeride omavahelistest sidemetest. Suurim probleem poolmetallide korral on liiga suur hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide kiirus, mis avaldub tekkinud osakeste ebakorrapäras. Vastavate reaktsioonide kiirust saab reguleerida, kui kasutada tugevaid komplekse moodustavaid hüdrosüleeritud ligande, mis kontrollivad lähteainete aktiivsust. Täpsete reaktsioonitingimuste, nagu temperatuuri, happelisuse, moodustuva kompleksi, hüdrolüüsireaktsiooni ja solvendi osakaalu määratlemisel on võimalik saada poolmetalloksiididel põhinevaid nanoosakesi. [43]

TiO<sub>2</sub> nanoosakeste sünteesimiseks kasutatud reaktsiooni mehhanism (Joonised 3 ja 4):



**Joonis 3.** Metall-alkoksiidi teke TiCl<sub>4</sub> kui Lewise happe ja alkoholi toimetel.

Alkoholist pärineva hapniku aatomi vaba elektronpaar seondub nelja kloori aatomiga seotud titaaniga, mis käitub reaktsioonis Lewise happena. Seejärel katkeb side hapniku ja vesiniku või hapniku ja alküülrühma (R) vahel. Elektron-doonor asendusrühm alküülrühmal suunab reaktsiooni hüdrosüleerimise suunal. Kloori aatomid kui tugevad nukleofiilid ründavad vesiniku vaba orbitaali (rada a) või alküülrühma (rada b). [44]



**Joonis 4.** Metall-alkoksiidi hapnikurühma reageerimine TiCl<sub>4</sub>-ga ning Ti-O-Ti sidemete teke.

Tekkinud metall-alkoksiidi hapniku aatomi vaba elektronpaar ründab uuesti Lewise happena käituvat nelja kloori aatomiga seotud titaani. Tekib side Ti-O-Ti, millel mõlema Ti aatomi küljes on kolm kloori aatomit. Eraldub tugev nukleofiil ründab alküülrühma ning eraldub (RCl). Sama reaktsiooni mehhanism kordub, kuni kõik kloori aatomid on asendatud hapniku aatomitega ning saadakse TiO<sub>2</sub> kristallstruktuur.

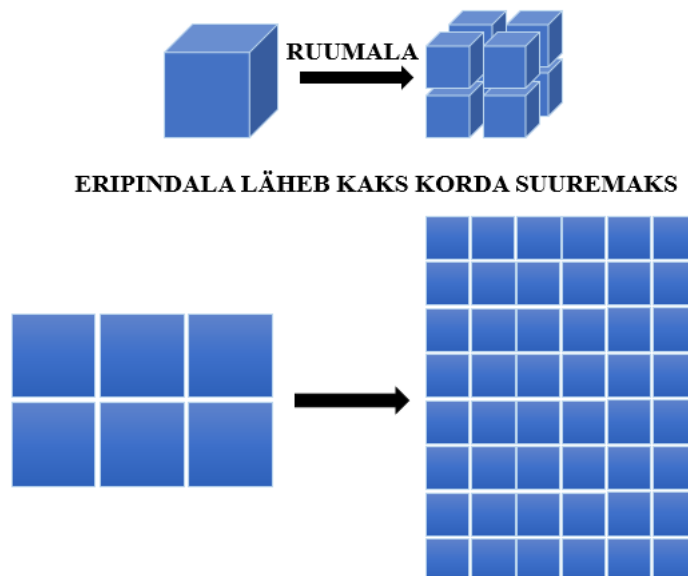
### **1.3 Osakeste puhastamine ja hoiustamine**

Keemilistel meetoditel sünteesitud nanoosakesi peab pärast reaktsiooni läbiviimist puhastama võimalike reaktsioonilahusesse jäänud reagentide jääkide eemaldamiseks. Esmalt tuleb sünteesitud osakesed lahusest välja sadestada. Selleks võib kas oodata loomulikku sadenemist [2] või kasutada tsentrifuugimist [45]. Pärast sadestamist eemaldatakse sademelt ülemine vedelikukiht ja lisatakse puhast solventi, milles osakesed redispergeeritakse. Solventidena kasutatakse näiteks atsetooni [46], etanooli [45], metanooli [47] või deioniseeritud vett [48]. Vastavalt vajadusele korraldatakse osakeste sadestamist ja pesemist mitmeid kordi [47]. Seejärel võib sademe näiteks kõrgemal temperatuuril [45,46] või õhu kätte kuivama jätta [47].

### **1.4 Nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kiled ja nende fotokatalüütilised omadused**

Fotokatalüüs on fotolüütiliste protsesside kiirenemine katalüsaatori juuresolekul. Fotokatalüütiliste omadustega pinnad leiavad rakendust näiteks steriliseerimist vajavatel pindadel, kus on pidev kontakt toidujäätmetega või muude pinnakatetena, kus oleks kasulik pinna isepuhastuv toime [3].

TiO<sub>2</sub> suur fotokatalüütiline aktiivsus on kasulik mitmetes valdkondades. Seda näiteks keskkonnas leiduvate ebavajalike orgaaniliste ainete ja jääkide lagundamisel, materjaliteaduses klaaside ja peeglite isepuhastava ning uduvastase toimena. Lisaks on nanomõõtmeter TiO<sub>2</sub> kasulik oma suure eripinna tõttu. [4] Nimelt muutub sama ainehulga korral väikeste osakeste kogupindala võrreldes suurtega väga suureks ning reaktsioonivõime ühendil kasvab (Joonis 5).

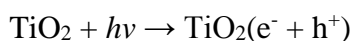


**Joonis 5.** Eripindala suurenemine. Sama ainehulga korral muutub väikeste osakeste kogupindala võrreldes suurtega väga suureks.

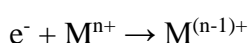
Nanokristallilise  $\text{TiO}_2$  fotokatalüütilise aktiivsuse üheks hindamise meetodiks on värvaine lagunemise määramine UV-kiirgusega aktiveerimise toimet. Sellise meetodiga on mugav määrata värvaine lagunemise sõltuvust uuritava aine keemilisest koostisest, morfoloogiast, faasist jne. [4]

$\text{TiO}_2$  on pooljuht, mille keelutsooni laius on 3,2 eV. Kui pealelangeva footoni energia on sellega võrdne, siis elektronid lahkuvad valentstsoonist juhtivustsooni, jättes endast maha positiivselt laetud augud (Joonis 6). Nende elektronide ja aukude abil on  $\text{TiO}_2$  võimeline oma pinnal ühendeid redutseerima või oksüdeerima. Kui elektronid ja augud omavahel ei rekombineeru, siis võib tekkida erinevaid reaktsiooniteid. Näiteks võib  $\text{TiO}_2$  pinnale adsorbeerunud vesi oksüdeeruda hüdroksüülradikaaliks ( $\cdot\text{OH}$ ), mis on põhiline ühend, mille abil toimub orgaaniliste ühendite oksüdatsioon. [4] Ergastatud elektronid võivad reageerida ka õhus leiduvate hapniku molekulidega, mis lagundavad erinevaid süsinikühendeid. Nende reaktsioonide käigus lagunevad orgaanilised ühendid, nagu mikroorganismid, mustus ja reostus veeks ning süsinikdioksiidiks. Kuna titaandioksiid on nendes reaktsioonides katalüsaatoriks, siis see reaktsiooni käigus ei vähene ning võimaldab kaetud pinda korduvalt kasutada. [32] Fotokatalüütiliselt toimuvad reaktsioonid leiavad üldjuhul aset katalüsaatori pinnal [4].

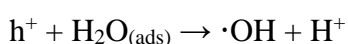
Fotokatalüüsi põhilised reaktsioonid:



elektron-auk paari teke



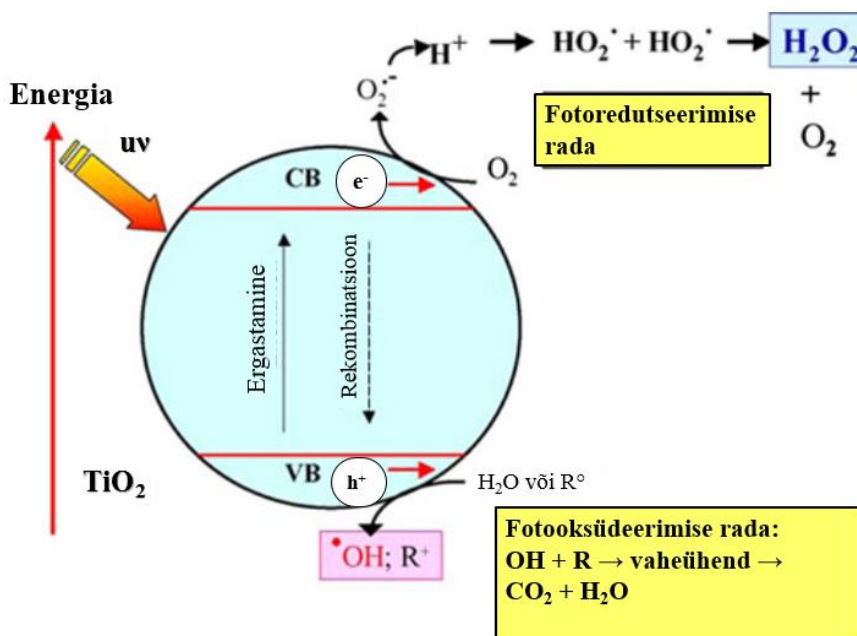
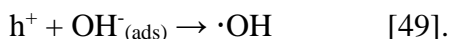
redutseerimisreaktsioon



adsorbeerunud vee oksüdatsioon



kus  $\text{M}^{n+}$  on oksüdeeritav ühend ja  $\text{R}_{(\text{ads})}$  on adsorbeerunud orgaaniline ühend. [4] Viimasena võib antud töö kontekstis käsitleda värvainet briljantsinine FCF (Joonis 7, edaspidi briljantsinine), mille fotooksüdatsiooni jälgiti. Lisaks võivad  $\text{TiO}_2$  pinnal olevad  $\text{OH}^-$  rühmad samuti reaktsioonist osa võtta:



**Joonis 6.** Oksüdatiivsete ühendite tekkeskeem  $\text{TiO}_2$ -s UV-kiirguse toimel  $<400$  nm lainepikkuse korral. Modifitseeritud joonis viitest [32]. CB – juhtivustsoon (ingl. k *conductive band*), VB – valentstsoon (ingl. k *valence band*).

Elektron-auk paaride rekombineerumine on suurimaks probleemiks  $\text{TiO}_2$ -e fotokatalüütiliste omaduste juures. Hõbedaosakesed võivad käituda elektron-auk paaride eraldajatena ning seeläbi suurendada pinna fotokatalüütilisi omadusi. [5] Hõbeda dopandid vähendavad aukude ja elektronide kokkusaamise tõenäosust, viies elektrone juhtivustsooni [50]. Lee ja Chan näitasid oma eksperimentidega, et hõbeda ja  $\text{TiO}_2$  õhukesed kiled koos näitasid palju suuremat fotokatalüütilist aktiivsust kui  $\text{TiO}_2$  eraldi ehk avaldusid hõbeda fotokatalüüsi parandavad toimed. Liiga suur hulk Ag osakesi jällegi vähendas pinna fotokatalüütilisi toimeid, sest Ag osakesed takistasid  $\text{TiO}_2$  fotokatalüütilise toime aktiveerimiseks vajaliku UV-kiirguse juurdepääsu [51]. [5]

Gao *et al.* valmistasid nano- $\text{TiO}_2$ /nano-Ag kiled, millelt määrati metüleensinise fotokatalüütilist lagunemist UV-kiirguse käes. Kile taaskasutamise efektiivsust hinnati nelja järjestikuse testi abil, kus korrati metüleensinise fotokatalüütilist lagunemist samadel

tingimustel. Proovid pesti deioniseeritud veega ning kuivatati enne järgmist testi. Värvifotolagunemise efektiivsus nelja testi jooksul jäi peaaegu muutumatuks, mis tõendab nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilede püsivust ning taaskasutamise efektiivsust. [52]

Kawasumi *et al.* valmistasid TiO<sub>2</sub> ja Ag osakestest pinnakatte, mida kasutati lillevaasi siseseintel. Üks vaas oli kaetud eelpool mainitud kilega ja täidetud veega ning kontrollvaasis oli ainult vesi. Mõlemasse vaasi asetati lill, mis kontrollvaasis oli kümne päeva jooksul närtsinud, kuid TiO<sub>2</sub> ja Ag kattega vaasis oli lill püsinud ilusana. [1] TiO<sub>2</sub> ja hõbeda nanoosakestest valmistatud komposiitidega on kaetud näiteks puuvillast riidet, mis seejärel suutis otsese päikesevalguse tavatingimustel vähendada pinnale kantud värvaine hulka. Samuti olid sellisel pinnal antimikroobsed toimed grampositiivsetele ja –negatiivsetele bakteritele ning seentele. Selliste omadustega riidel ja pinnakatetel võivad olla head rakendused meditsiinis ja tööstuses. [53]

## **1.5 Nanoosakeste karakteriseerimise meetodid**

Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis kasutatavate seadmete olemasolu põhjal ja kirjanduse põhjal enamlevinud meetodite alusel valiti nanoosakeste karakteriseerimise meetodid, milleks olid dünaamilise valguse hajumise meetod, transmissioonelektronmikroskoopia, Raman spektroskoopia, skaneeriv elektronmikroskoopia, röntgenfluorestsentsanalüüs, röntgenfotoelektronspektroskoopia ja UV-Vis spektroskoopia.

### **1.5.1 Dünaamilise valguse hajumise meetod**

Dünaamiline valguse hajumine (DLS) on meetod suspensioonis väikeste osakeste suuruse, suurusjaotuse ja suspensiooni stabiilsuse hindamiseks. Meetod põhineb osakestelt hajunud valguse mõõtmisel. Hajunud valguse intensiivsus ajas oleneb osakeste Browni liikumisest ning seega difusiooni kiirusest. Tavaliselt kasutatakse DLS valgusallikana laserit, mille kiirgus on monokromaatne, suure energiaga ja koherentne. Osakestele langenud valgus hajub ning lähedal asetsevatelt osakestelt hajunud kiirgus läbib destruktiivse või konstruktiivse interferentsi. Sõltuvalt osakeste suurusest ja seega osakeste Browni liikumisest on destruktiivse ja konstruktiivse interferentsi ehk detekteeritava hajunud valguse intensiivsuse muutus ajas

erinev. Hajunud valguse intensiivsust mõõdetakse lühikeste ajaintervallide järel. Väiksemad osakesed liiguvad suspensioonis kiiremini, suured aeglasemalt, seetõttu muutub väikeste osakeste korral hajunud valguse intensiivsus ajas kiiremini. Proovi ettevalmistamisel on oluline jälgida, et proovi ei satuks tolmuosakesi või muid suuri osakesi, mis segavad mõõtmist. [54]

### **1.5.2 Transmissioonelektronmikroskoopia**

Transmissioonelektronmikroskoop (TEM) võimaldab uuritavast objektist kujutise saamise tänu uuritavat proovi läbivale elektronide voole. Üliõhukest proovikihti läbivad elektronid interakteeruvad selles olevate aatomitega. Tekkivat kujutist suurendatakse ning projitseeritakse fluorestseeruvale ekraanile. Tugeva suurenduse saamine on võimalik tänu elektronide väikesele lainepikkusele, mis võimaldab saavutada ka aatomlahutust. TEM on oluline analüüsivahend materjaliteaduses, füüsikas, bioloogias, keemias ja muudes uurimisvaldkondades. [55]

Proovide vaatlemiseks kantakse proov standardsetele mõne millimeetrise läbimõõduga vasest, kullast või platinast võrkudele. Metallist võrgud võimaldavad proovi vaatlemisel tekkiva soojuse ja elektrostaatilise laengu kiire ülekande. Võrgud võivad olla erineva tihedusega st erineva võrgusilmade arvuga pikkusühiku kohta. Levinud on mõõtühik mesh ehk võrgusilmade arv ühe tolli ehk 2,54 cm kohta. Nanoosakeste vaatlemiseks kasutatakse polümeeri- ja süsinikukihiga kaetud võrke. [55]

### **1.5.3 Raman spektroskoopia**

Objektile risti langev valguskiirgus neeldub kindlatel sagedustel ning viib molekuli ergastatud olekusse. Kui ergastatud olekust molekul relakseerub, siis võidakse emiteerida sama sagedusega laine juhuslikus suunas, mis ei pruugi kokku langeda esialgse kiirguse suunaga. Sellist juhuslikus suunas kiirguse hajumist nimetatakse Rayleigh hajumiseks. [56]

Umbes üks hajunud kvant 10 000 000 hajunud kvandi kohta hajub mitte-elastselt ehk hajunud kvandi sagedus on erinev pealelangenu kvandi sagedusest. Nähtust, kui molekulid võivad kiirata Rayleigh joonest nii väiksema (Stokesi jooned) kui ka suurema sagedusega (anti-Stokesi jooned) kiirgust, nimetatakse Raman hajumiseks. Kvant ergastab molekuli virtuaalsele



energianivoole ning relakseerudes tagasi algse elektroonse energianivoo mõnele teisele vibratsiooni alamnivoole, kiirgub esialgse kvandiga võrreldes muutunud sagedusega footon. [56]

Stokesi ja anti-Stokesi joonte lainepikkuse muutus on väga väike  $\sim(\lambda/100)$  ning nende joonte intensiivsus on väga palju madalam, võrreldes pealelangeva kiirguse intensiivsusega. Seepärast on Raman hajumise registreerimiseks vaja uuritava objekti tugevat ergastust, milleks kasutatakse lasereid. Vaja on ka väga hea kvaliteediga detektoreid ning spektromeetreid. [56]

Raman spektroskoopia meetodiga on võimalik molekuli spetsiifiliste energianivoode kaudu saada informatsiooni nii aine kui selle struktuuri kohta. Võimalik on määrata keemiliste sidemete karakteristikke energiasidemeid ning selle järgi määrata keemilisi ühendeid ja eristada sama keemilise ühendi erinevaid faase. Eristada on võimalik näiteks süsiniku korral teemanti ja grafiidi struktuuri ning titaani korral anataasi ja rutiili faasi. Raman spektroskoopia on mitte-destruktiivne ning uuritavateks objektideks võivad olla nii gaasid, vedelikud kui tahkised. [56]

#### **1.5.4 Skaneeriv elektronmikroskoopia**

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on mikroskoop, mis objektist kujutise saamiseks skaneerib proovi suure energiaga fokuseeritud elektronkiirte abil. Proovi interaktsioonil elektronidega saadakse informatsiooni pinna koostise, topograafia ja muude omaduste, näiteks elektrijuhtivuse kohta. Fookustatud elektronkimbuga kujutise saamiseks liigutakse üle uuritava objekti pinna punkt-punkti haaval ning võimalik on saavutada mõne nanomeetri suurune lahutusvõime. [55]

Proovi pinna skaneerimiseks kasutatakse primaarkiireks nimetatavat elektronkiirt, mille interaktsioonil prooviga tekib mitut liiki signaale. Nendeks on tagasipeegeldunud, sekundaar- ja Auger' elektronide voog ning röntgenkiirgus. Auger' elektrone saab kasutada proovi pinnakihi koostise analüüsiks ning röntgenkiirgust keemilise analüüsi teostamiseks (EDX – energiadispersiivne röntgenspektroskoopia). EDX põhineb elektroni väljalöömisel aatomi elektronkatte sisekihist, kuhu liigub kõrgemal orbitaalil olnud elektron. Energiate erinevuse tõttu võib eralduda röntgenkiirgus, mida detekteeritakse energidispersiivse detektoriga. Objektist kujutise moodustamiseks kasutatakse sekundaar- ja tagasipeegeldunud elektrone. [55]

Kiirguse hajumise vältimiseks viiakse mõõtmised läbi kõrgvaakumiga proovikambris. Seepärast peavad proovid olema kuivad, väikese aururõhuga ja tahked. Samuti ei tohi need

laguneda vaakumis või elektronikiirtega pommitades. Elektrit mittejuhtivad materjalid tuleb katta õhukese juhtiva metalli- või süsinikukihiga, et vähendada laengu kogumisest tulenevaid efekte. [55]

### **1.5.5 Röntgenfluorestsentsanalüüs**

Röntgenfluorestsentsanalüüs (XRF) on meetod proovide elementkoostise määramiseks üldjuhul mittedestruktiivselt. Uurida saab tahkiseid, pulbreid ja vedelikke ning seepärast on meetod kasutusel väga paljudes uurimisvaldkondades. Röntgenfluorestsentsanalüüsil kiiritatakse objekti röntgenkiirgusega, kus röntgenkiirte ja aine interaktsioonil toimub kaks peamist protsessi: kiirguse neeldumine ja fluorestsents. [57]

Röntgenfluorestsentsi tekkeks lüüakse esmalt röntgenkiire poolt elektronorbitaalilt välja elektron. Elektroni lahkudes tekib auk, mis põhjustab ebastabiilsuse. Selle stabiliseerimiseks liigub kõrgema energianivooga elektronorbitaali elektron augu täitmiseks madalamale orbitaalile. Energianivoode vahest tekkinud energia kiiratakse röntgenkvandina, mille energia on karakteristlik keemilisele elemendile. Meetodiga saab määrata ka proovi kvantitatiivset koostist. Olenevalt uuritavast elemendist ning nende tihedusest saab proove uurida mõne millimeetri sügavuseni või veelgi sügavamale. [57]

### **1.5.6 Röntgenfotoelektronspektroskoopia**

Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) on spektroskoopia meetod, mille abil on võimalik määrata materjali pinna elemendilist koostist. XPS spektri saamiseks kiiritatakse objekti pinda röntgenkiirgusega. Selle tagajärjel lahkuvad ainetest elektrone, mille energiat ning arvu detektoriga loendatakse. Kuna kõigil keemilistel elementidel on erinev tuumaarv, siis on erinev ka jõud, millega elektrone elektronkattes kinni hoitakse ehk seoseenergia. Seoseenergia järgi saab tuvastada, millise elemendiga on tegu. Spektris on näha elemendi erinevatel elektronorbitaalidel (nt 1s, 2s, 2p, 3d jne) asuvate elektronide seoseenergiad. [57]

Mõõtmised toimuvad kõrgvaakumis, sest vastasel juhul põrkuksid proovist välja löödud elektronid õhus olevate molekulidega ning elektronide energia muutuks. Proov peab olema vaakumit ning röntgenkiirgust taluv. Proovi röntgenkiirgusega kiiritades lüüakse sealt välja

elektrone, mistõttu see võib laaduda positiivselt. Kuna osa elektrone on juba välja löödud, siis uusi elektrone on raskem välja lüüa, tuleb teha rohkem tööd ning seoseenergia suureneb. Seetõttu on vajalik, et proovid oleksid elektrit juhtivad, et tekkinud laengut kompenseerida. Röntgenkiirgus võib tungida aines kuni viie mikromeetri sügavuseni, aga sellisest sügavusest väljalöödud elektronid seonduvad objektis ehk teisisõnu ei jõua ainest välja. XPS-iga saab infot objekti kuni 10 nm paksuse pinnakihi elemendilise koostise kohta. [57]

### **1.5.7 UV-Vis spektroskoopia**

UV-Vis spektroskoopia on peegeldus- või adsorptsioonispektroskoopia meetod nähtavas (400-800 nm) ja ultravioletses (190-400 nm) elektromagnetkiirguse alas. UV-Vis spektroskoopiat kasutatakse nii kvantitatiivseks kui ka kvalitatiivseks analüüsiks. [58]

Kiirguse interaktsioonil ainega võivad kaasnedagi kiirguse hajumine, neeldumine, peegeldumine, fotokeemilised reaktsioonid või fluorestsents/fosforestsents. Seeläbi tekib erinevus pealelanguvad kiirguse ning proovi läbinud või sealt peegeldunud kiirguse intensiivsuste vahel. UV-Vis spektroskoopia põhinebki nende kiirguste intensiivsuste erinevuse mõõtmisel, sest osa pealelangeva kiirguse energiast kandub proovis olevatele molekulidele – tegu on molekulspektroskoopiaga. Lahuste korral toimub mõõtmine sobivast materjalist valitud küvettides. Kiirguste intensiivsuste erinevuste mõõtmiseks asetatakse kiire teele kõigepealt tühiproov, mis peaks sisaldama samu komponente, mis uuritav lahus, välja arvatud analüüt. Interakteerunud kiirguse mõõtmiseks asetatakse kiire teele proov. Tänapäevastes masinates saab neid kiirguseid mõõta paralleelselt poolläbilaskva peegli abil, mis kompenseerib nii lahendi neeldumise kui ka kiirgusallika ning detektori ebastabiilsused ning ebaühtlused. [58]

UV-Vis spektroskoopia põhivalemiks on Lambert-Beer'i seadus  $A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * L$ , kus A on neelduvus,  $I_0$  esialgse valguse intensiivsus, I proovi läbinud valguse intensiivsus, c uuritava aine kontsentratsioon (mol/l),  $\varepsilon$  analüüdi molaarne neeldumistegur ( $\frac{l}{cm * mol}$ ) ja L lahusekihi paksus (cm). Neeldumist saab iseloomustada ka läbilaskvuse (T%) kaudu, kus  $T = \frac{I}{I_0}$  ning seega  $A = -\log T$ . Lisaks nendele võimalustele saab UV-Vis spektrofotomeetriga mõõta ka tagasipeegeldunud kiirguse hulka (R%). Tulemuseks saadakse graafik neelduvuse, läbilaskvuse või peegeldunud kiirguse sõltuvusest pealelangeva kiirguse lainepikkusest. [58]

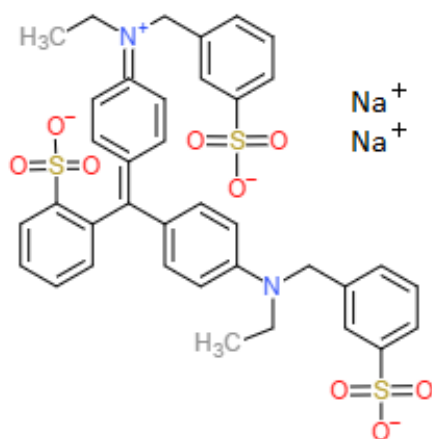
## 2. Eksperimentaalne osa

### 2.1 Sünteesides kasutatud kemikaalid ja aparatuur

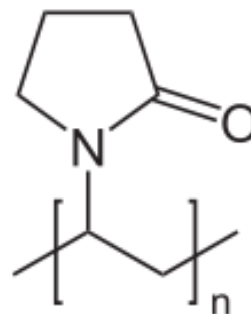
#### Sünteesides kasutatud kemikaalid

**Tabel 1.** Kasutatud kemikaalide andmeid.

Nimetus	Molaar-mass g/mol	Sulamis- temperatuur °C	Keemis- temperatuur °C	Päritolu	Puhtusaste %
Ammoonium- hüdrosiid	35,05	-57,5	37,7	Sigma Aldrich	25
Atsetoon	58,08	-94	56	Sigma Aldrich	≥99,5
Bensüülalkohol	108,14	-16–-13	203–205	Sigma Aldrich	99
Briljantsinine	792,86	283		Sigma Aldrich	
Diklorometaan	84,93	-97	39,8–40	Sigma Aldrich	99,9
Etüleenglükool	62,07	-13	196–198	Alfa Aesar	99
Hõbenitraat	169,87	212		Alfa Aesar	99,9
Polüvinüül- pürrolidoon	360 000			Sigma Aldrich	
Polüvinüül- pürrolidoon	10 000			Sigma Aldrich	
Titaantetrakloriid	189,68	-25	135–136	Sigma Aldrich	
Vesinikkloriid- hape	36,46		>100	Sigma Aldrich	≥37
Vesinikperoksiid	34,02	-30	106	Lachiner	30



**Joonis 7.** Erioglausiin dinaatrium soolana ehk briljantsinine FCF.



**Joonis 8.** Polüvinüülpürrolidooni (PVP) struktuur.

### Sünteesides kasutatud aparatuur

- Analüütiline kaal KERN-ALS 220-4N; d=0,1 mg, max 220 g.
- Kliimakamber Memmert CTC 256.
- Kuumutusplaadiga magnetsegaja IKA C-MAG HS 7.
- Pihustusmasin (Lisa 1).
- Süstlapump New Era NE-500.
- Temperatuuri kontrolleri IKA ETS-D5 -50...450 °C.
- Tsentrifuug Heraeus Multifuge X1R.
- UNILab Plus Glove Box Workstation.
- UV-lamp: 22 W/m<sup>2</sup> UVA, 1>W/m<sup>2</sup> UVB, lainepikkus 355 nm.
- Vurrkatmismasin.
- Ümarkolb (50 ml).

## 2.2 Ag nanoosakeste süntees

Hõbeda nanoosakesi sünteesiti, et saada osakesi dispersioonina. Üldjuhul müüakse Ag nanoosakesi kindla kuju, suuruse või muude spetsiifiliste omadustega, mis tõstab niigi kallite

Ag nanoosakeste hinda veelgi. Kuna antud töö kontekstis oli pigem oluline, et osakesed oleksid teatud suurusvahemikus, siis leiti, et kõige otstarbekam on osakesi ise sünteesida.

Tavapäraselt viidi süntees läbi püstjahutiga varustatud 50 ml kolme kaelaga ümarkolvis, kuhu kaaluti 0,25 grammi PVP-d ( $m_w=360\,000$ ) ning sellele lisati 8 ml etüleenglükooli. Kolbi lisati magnetsegajapulk ning reaktsiooninõu asetati temperatuuri kontrolleri varustatud õlivanni, mille temperatuur oli  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tund pärast sünteesi algust oli dispersioon muutunud helekollaseks, mis viitas reaktsiooni algusele. Jälgiti, et reaktsiooninõus oleva vedeliku tase ühtiks õlinivoo tasemega õlivannis.

Tund pärast sünteesi algust hakati süstlapumbaga lisama reaktsioonisegule hõbenitraadi ja EG lahust ( $c=0,05\text{ M}$ ). Kokku lisati 3 ml lahust kuue minuti jooksul, mille lõpuks oli lahus muutunud tumekollaseks. Reaktsioon kestis veel tunni ehk kogu reaktsiooniaeg kokku oli kaks tundi. Kuumutamine lõpetati kolvi õlivannist väljatõstmise ning kümneminutilise õhu käes jahtumisega.

Saadud nanoosakeste puhastamiseks valati reaktsioonilahus 30 ml jahutatud atsetooniga täidetud 50 ml tsentrifuugituubi. Nanoosakeste väljasadestamiseks ning PVP ja muude võimalike vaheühendite osakaalu vähendamiseks lahust tsentrifuugiti. Tuubis olev vedelikukiht dekanteeriti ning sadestatud osa hoiustati  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  külmikus.

### **2.3 $\text{TiO}_2$ nanoosakeste süntees**

$\text{TiO}_2$  nanoosakesi sünteesiti ise, et saada kvaliteetseid kolloide, kus oleks võimalikult vähe aglomereerunud ja agregeerunud osakesi. Agregaatide olemasolu takistab ühtlaste kilede saamist ning võib tekitada pihustussüsteemide ummistusi.

Tavapärane reaktsioon viidi läbi 50 ml ümarkolvis, kuhu pandi magnetsegajal segunema 0,5 grammi PVP-d ( $m_w=10\,000$ ) ning 30 g bensüülalkoholi. Kuivkapist võeti ühekordse süstlaga  $\text{TiCl}_4$ -i, mida lisati pool tundi pärast eelnevate reaktantide segunemise algust reaktsioonisegule kokku 2 grammi. Reaktsiooni toimumist tõendas punaka sademe teke ning lahuse muutumine kollaseks.

Kaks tundi pärast kõigi lähteainete koos segunemise algust pandi reaktsioonisegu temperatuuri kontrolleri  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  peale reguleeritud õlivanni. Süntees kestis kokku kolm päeva ning saaduseks oli kollane, viskoosne ja läbipaistmatu lahus. Reaktsiooni lõpetamiseks tõsteti kolb õlivannist välja ja jäeti õhu kätte kümneks minutiks jahtuma. Magnetsegajapulk eemaldati

ning lahus valati tsentrifuugituubi. Saadud nanoosakeste väljasadestamiseks ning võimalikest kõrvalühenditest puhastamiseks lahust tsentrifuugiti. Ülemine lahuseosa dekanteeriti ning lahus asendati PVP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 mg/l lahusega. Pesemiseks kasutati PVP-d sisaldavat lahust, et mitte välja pesta stabiliseerijana kasutatud PVP-d ja et see reaktsioonisegusse seeläbi kindlasti alles jääks – eesmärgiks oli reaktsioonijääkide, mitte PVP väljapesemine. Sadestamist ja lahusti eemaldamist korraldati. Lõpuks osakesed dispergeeriti vesinikkloriidhappe 5% lahuses, et madalamal pH-l vältida osakeste aglomeerumist tekkiva positiivse pinnalaengu abil [59]. Kaaneta nõu jäeti tõmbekappi mõneks päevaks seisma, et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> saaks ära aurustuda.

TiO<sub>2</sub> nanoosakeste kontsentratsioon dispersioonis määrati gravimeetriliselt. Tulemuseks saadi 1,3%, mis on antud sünteesiproduktide maksimaalseks kontsentratsiooniks – suurema kontsentratsiooniga dispersioonist hakkasid nanoosakesed kiiresti välja sadenema.

## **2.4 Nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilede valmistamine**

Kilede pihustamiseks valmistati ette erinevateks kilede karakteriseerimise meetoditeks kvarts- ja räniplaate. Selleks tuli plaadid hüdrofiliseerida H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>OH ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5:1:1 lahuses tund aega kuumutades (pliidi temperatuur 80 °C, NH<sub>4</sub>OH 25%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%). Hiljem lasti plaatidel õhu käes kuivada.

Nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilede valmistamiseks kasutati pihustamise meetodit, mis võimaldas saavutada homogeenseid ja kontrollitud paksusega kilesid. Selleks segati vahetult enne kilede pihustamist omavahel kokku TiO<sub>2</sub> osakeste ja Ag osakeste suspensioonid suhtega 3:2. Kuna osakeste puhastamisel reaktsioonijääkidest kahanes saagis tunduvalt, siis täpsed osakeste kontsentratsioonid määrati pärast kilede pihustamist XRF spektroskoopia abil.

Pihustamiseks kasutatav masin oli arvutiprogrammi abil juhitud. Pihustil oli võimalik liikuda xy-telgedel ning pihustatava lahuse koguseid oli võimalik reguleerida masinasse lisatava lahuse koguse, pihustuskordade arvu ning ventiili ava reguleerimisega, mis kontrollis pihustatava vedeliku hulka. Selles töös pihustati alustele neli kihti nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag osakeste suspensiooni. Pihustusmasinas proovide hoidmiseks oleva liikuva alus temperatuur oli reguleeritud 80 °C peale, et pärast igat pihustuskorda plaadid ruttu kuivaksid.

Valitud hulka valmistatud kilesid kiiritati PVP sisalduse vähendamiseks 24 h UV-lambi all (22 W/m<sup>2</sup> UVA, 1 W/m<sup>2</sup> UVB) kliimakambris Memmert CTC 256 (70% suhteline õhuniiskus, 25 °C).

### **3. Tulemused ja arutelu**

#### **3.1 Nanoosakeste karakteriseerimine**

Kasutatud aparatuuri parameetreid:

- DLS – Malvern Zetasizer nano ZSP.
- TEM – Tecnai G2 Spirit BioTwin, 120 kV. Kasutati formvar/süsinikukihiga kaetud 300 mesh vaskvõrke.
- Raman spektroskoopia – argoonlaseri lainepikkus 514,5 nm 100% võimsuse juures.
- SEM – elektronkiire kiirendav pinge 10 000 kV.
- XRF – Rigaku ZSX 400, lainepikkusepõhine detektor.
- XPS – Scienta SES-100 elektronenergia analüsaator, Thermo XR3E2 röntgekiirguse allikas 1253,6 eV (Mg  $K_{\alpha 1,2}$ ). Nurk sissetuleva footonkiire ja elektronenergia analüsaatori vahel oli 45°.
- UV-Vis – Cary Series UV-Vis NIR spektrofotomeeter, samm 1 nm.

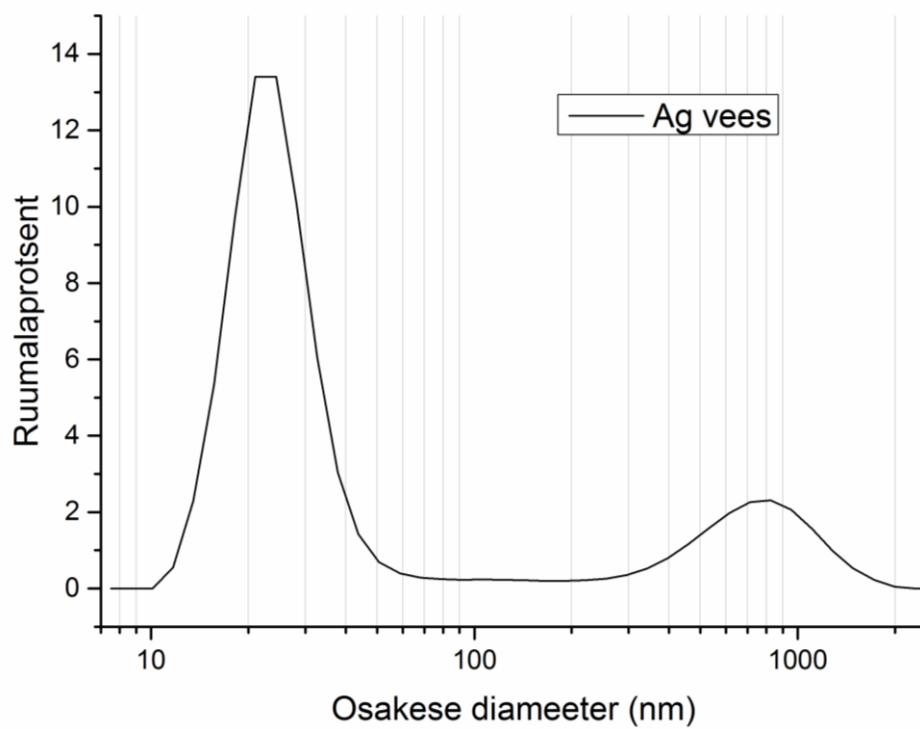
##### **3.1.1 Suurus ja morfoloogia (DLS, TEM)**

##### **Dünaamilise valguse hajumise meetod**

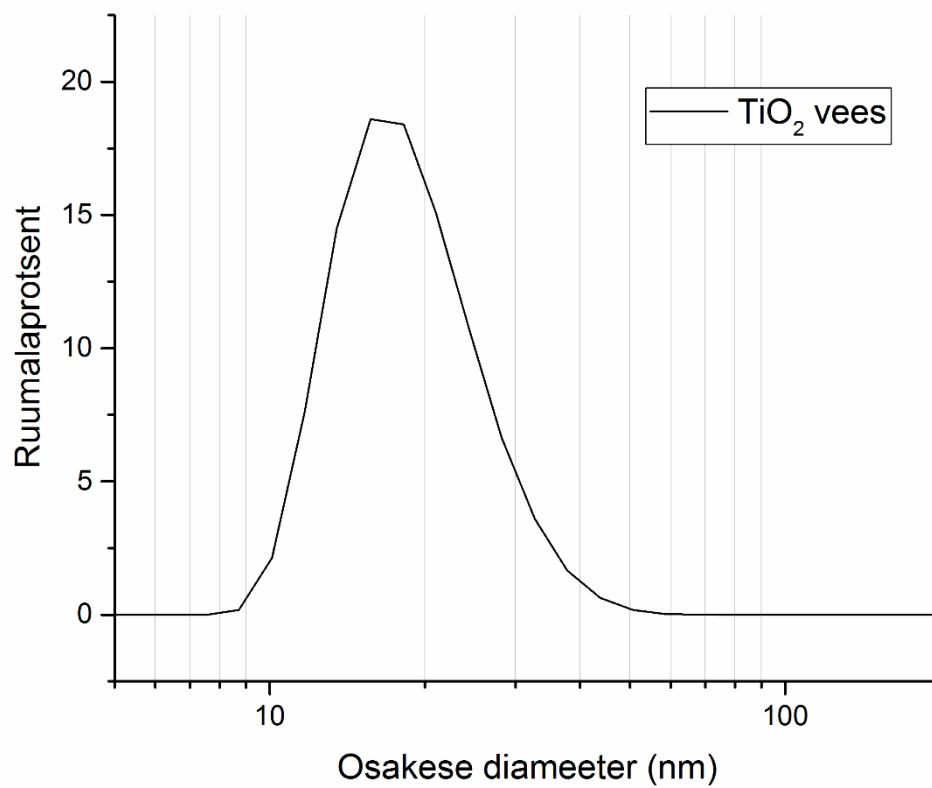
Vahetult pärast hõbeda nanoosakeste sünteesi sooviti veenduda sünteesi õnnestumises, milleks määrati osakeste hinnanguline suurus. Selleks kasutati Malvern Zetasizer nano ZSP masinat, mis võimaldab mõõta osakesi vahemikus 0,3 nm kuni 10  $\mu\text{m}$ .

Kuna esialgne lahus oli liiga kontsentreeritud, siis lahjendati segu deioniseeritud veega ning mõõdeti lahust plastküvetis 25 °C juures. Tulemuseks saadi, et Ag nanoosakeste keskmine suurus oli 20 nm (Joonis 9).





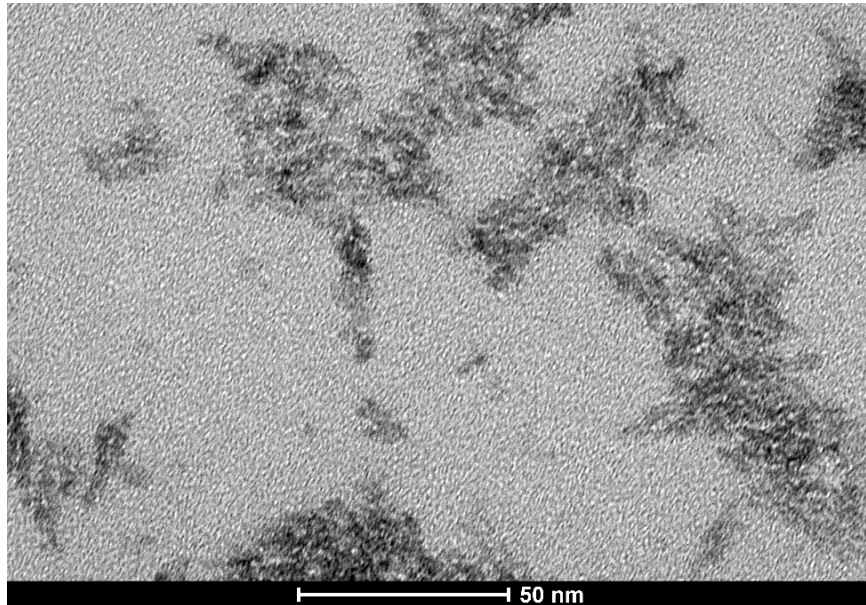
**Joonis 9.** Ag nanoosakeste suurusjaotus vesikeskkonnas vahetult pärast sünteesi. Samadel eesmärkidel määrati ka TiO<sub>2</sub> nanoosakeste suurusvahemik (Joonis 10).



**Joonis 10.** TiO<sub>2</sub> nanoosakesed vesikeskkonnas.

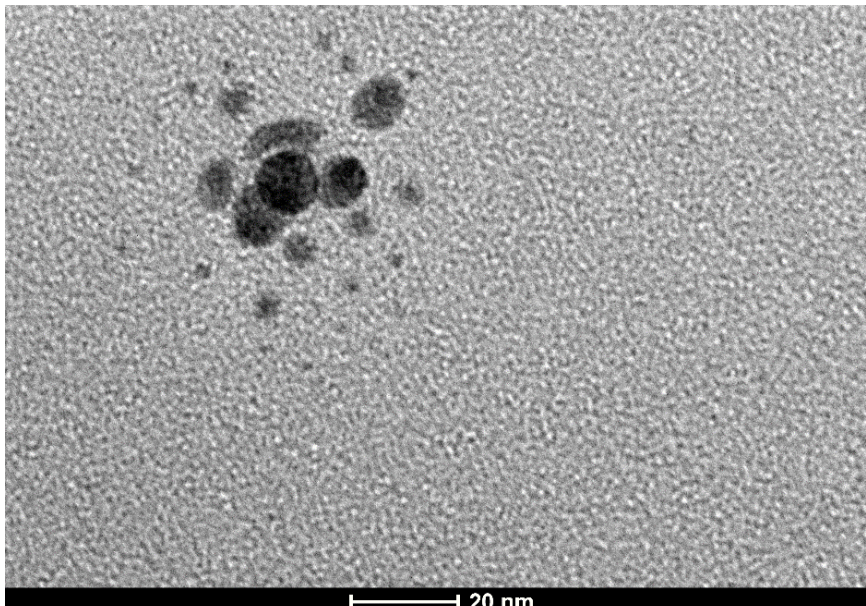
## Transmissioonelektronmikroskoopia

Pildilt (Joonis 11) on näha  $\text{TiO}_2$  nanoosakeste ligikaudset suurust ning kuju. Proovis on nii suuremaid kui väiksemaid aglomeraate.



**Joonis 11.** TEM pilt  $\text{TiO}_2$  nanoosakestest.

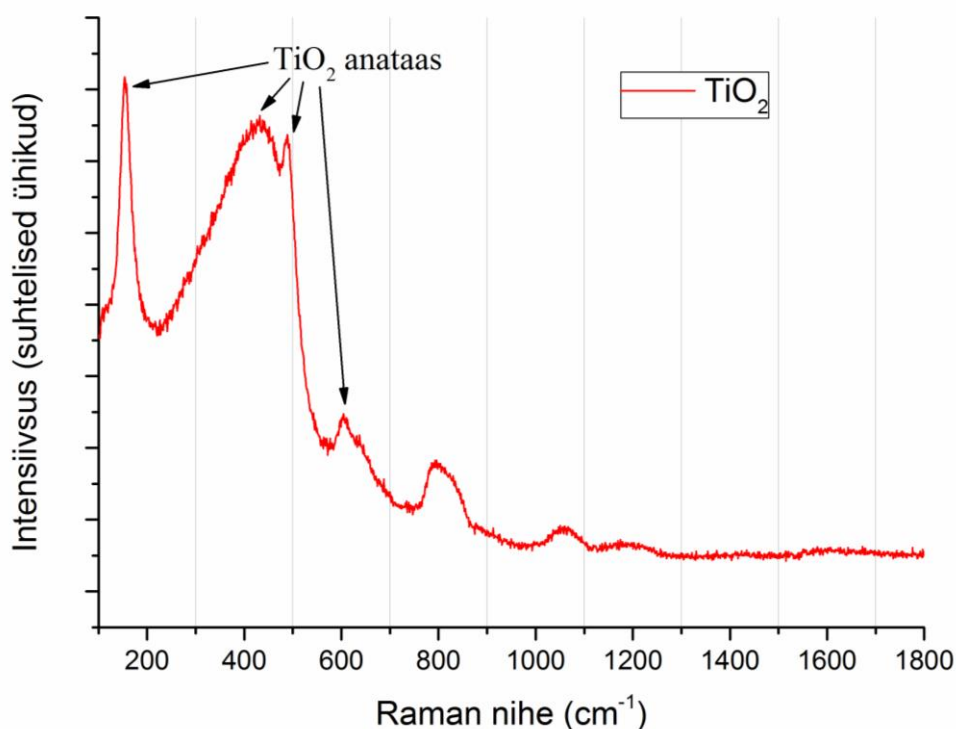
TEM pilt hõbeda nanoosakestest (Joonis 12) kinnitab DLS meetodiga vahetult pärast sünteesi määratud nanoosakeste suurust ehk osakeste suurust alla 20 nm.



**Joonis 12.** TEM pilt hõbeda nanoosakestest.

### **3.1.2 Kristalliline koostis (Raman spektroskoopia)**

Raman spektrit mõõtes sooviti kontrollida nano-TiO<sub>2</sub> kristallstruktuuri faasi. Kõige intensiivsem ja anataasi faasile iseloomulik on maksimum 144 cm<sup>-1</sup> juures (Joonis 13). Teised maksimumid on 197, 400, 515, 519 ja 640 cm<sup>-1</sup> juures. [60] Kuigi kaks teist TiO<sub>2</sub> faasi võivad ka esindatud olla, siis just intensiivne maksimum 144 cm<sup>-1</sup> juures esindab anataasi faasi, mis on kolmest TiO<sub>2</sub> kristallstruktuurist kõige fotokatalüütilise omadusega.

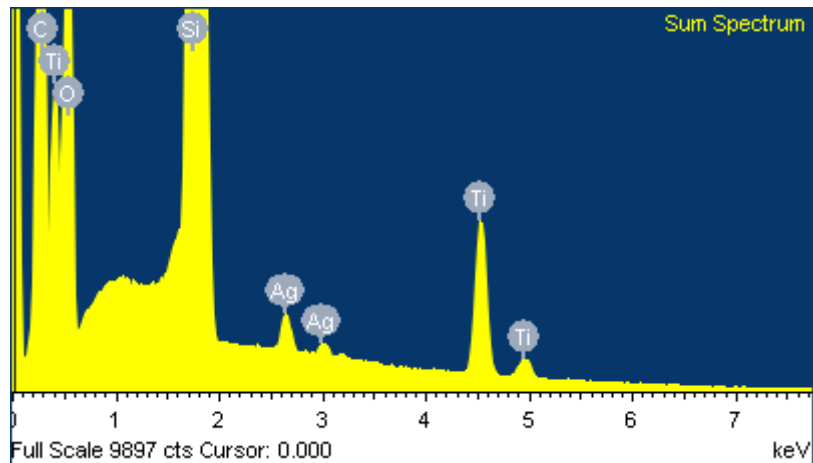


**Joonis 13.** TiO<sub>2</sub> proovist mõõdetud Raman spekter.

## **3.2 Nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilede karakteriseerimine ja fotokatalüütilisuse hindamine**

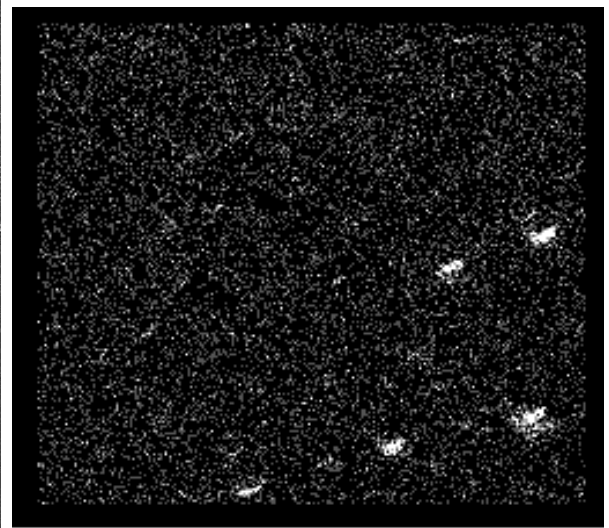
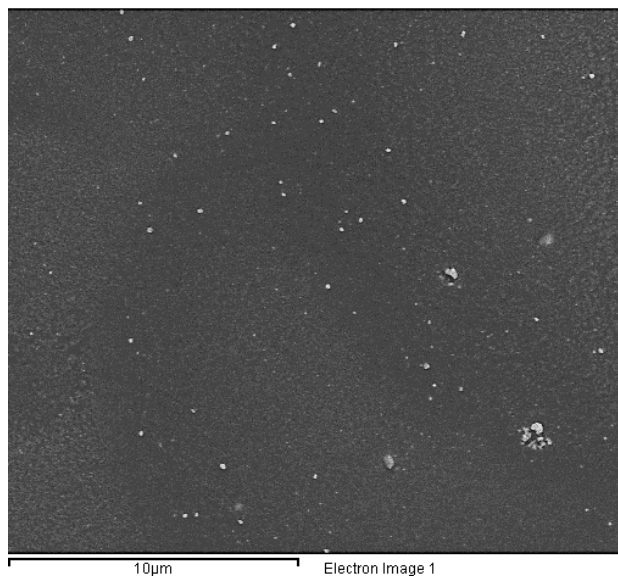
### **3.2.1 Morfoloogia ja elementkoostis (SEM/EDX)**

Energiadispersiivse röntgenspektroskoopia (EDX) võimalusega varustatud SEM-i abil määrati kilede morfoloogia ja elementkoostis 24 h UV-kiirguse all olnud nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilega proovis. EDX analüüsi abil kinnitati kiledes Ti ja Ag sisaldus (Joonis 14). Räni intensiivsuse maksimum on tõenäoliselt pärit kile valmistamiseks kasutatud alusmaterjaliks olnud räniplaadist.



**Joonis 14.** Summaarne spekter nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilest.

SEM piltidelt oli võimalik eristada hõbeda nanoosakesed TiO<sub>2</sub> nanoosakestest (Joonised 15 ja 16) ning EDX kaardistamise (*mapping* ingl. k.) abil oli võimalik kinnitada nähtud osakeste koostis.

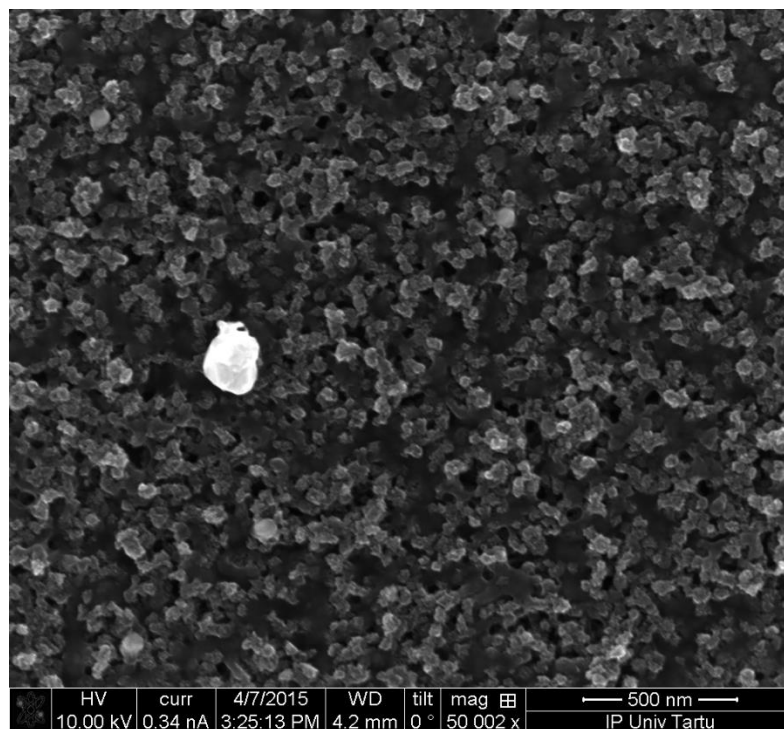


**Joonis 15.** Nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kile üldine SEM pilt.

**Joonis 16.** Nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kile EDX kaardistamine.

Hõbedakogumid on näha heledate laikudena (Joonis 16) ning suurendatuna TiO<sub>2</sub> nanoosakeste pinnal (Joonis 17). Tegu on suhteliselt suure osakesega, ligikaudu 100 nm, kuid kuna kõik osakesed proovis ei pruugi olla ühesuurused, siis võib tegu olla lihtsalt suurema aglomeraadiga. Kuna EDX kaardistamise lahutusvõime on kümnetes nanomeetrites, siis väiksemad osakesed ei ole pildil eraldiseivate punktidenäe eristatavad.





**Joonis 17.** Nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kile. Hõbe on näha suurema heleda kogumina.

### **3.2.2 UV-kiirguse mõju kilede elementkoostisele hinnatuna XRF abil**

Röntgenfluorestsentsanalüüsi (XRF) meetodit kasutati kogu proovis sisalduva hõbeda ning teiste elementide osakaalu leidmiseks.

Proove mõõdeti enne ja pärast UV all kiiritamist, et leida võimalikud toimunud muutused proovi elementkoostises. Mõlema proovi korral oli UV-kiirgus vähendanud süsiniku, lämmastiku ja kloori osakaalu ning hõbedaga proovi korral oli vähenenud ka hõbeda osakaal. Tõusnud oli titaani osakaal.

Täpsemad andmed on toodud allpool olevates tabelites (Tabelid 2 ja 3), kuid arvestada tuleb sellega, et tegu oli õhukeste kiledega (<100 nm) ja seetõttu on XRF-i signaalid nõrgad ning määramatused elementkoostises suured. Samuti on teada, et antud masina puhul on võimalik objektide saastumine süsinikku sisaldavate ühenditega, seetõttu tuleb süsiniku sisaldusega toimunud muutustesse suhtuda teatud ettevaatlikkusega.

**Tabel 2.** XRF mõõtmise tulemused nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilega proovi korral.

	TiO <sub>2</sub> + Ag (%)	TiO <sub>2</sub> + Ag UV (%)	Muutus (%)
<b>C</b>	48,8	45,8	-2,9
<b>N</b>	20,4	19,9	-0,5
<b>O</b>	17,5	18,5	1,0
<b>Ti</b>	11,4	14,1	2,7
<b>Cl</b>	1,4	1,2	-0,2
<b>Ag</b>	0,7	0,3	-0,4
<b>Kokku</b>	100,0	100,0	

**Tabel 3.** XRF mõõtmise tulemused TiO<sub>2</sub> kilega proovi korral.

	TiO <sub>2</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> UV (%)	Muutus (%)
<b>C</b>	31,3	29,2	-2,1
<b>N</b>	12,2	0,5	-11,7
<b>O</b>	21,9	28,6	6,8
<b>Ti</b>	29,3	36,6	7,3
<b>Cl</b>	5,7	5,0	-0,6
<b>Kokku</b>	100,0	100,0	

### 3.2.3 UV-kiirguse mõju kilede elementkoostisele hinnatuna XPS abil

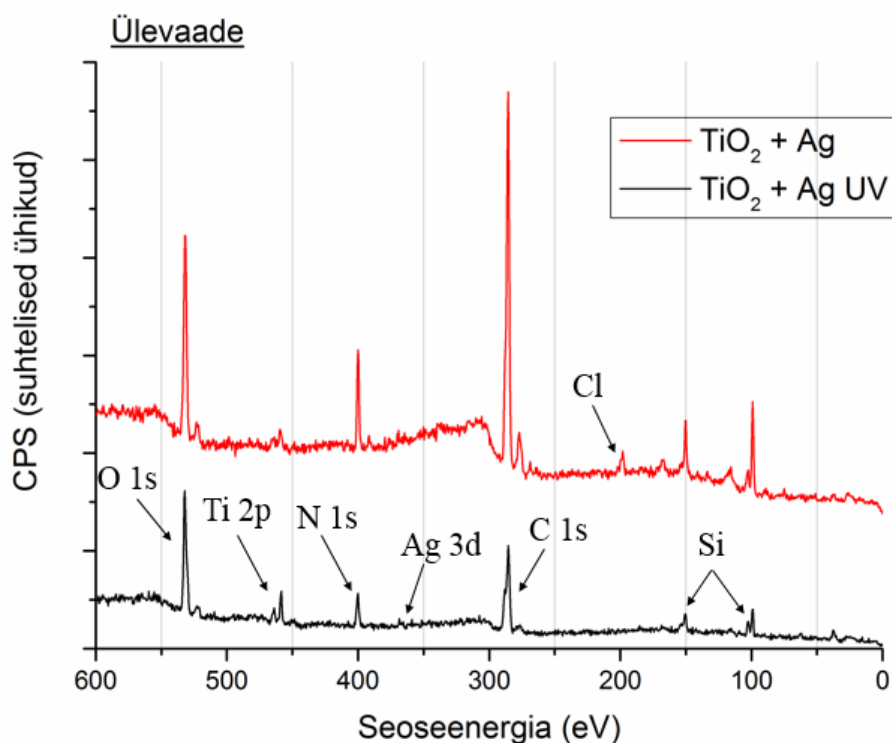
Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) spektreid mõõdeti enne ja pärast 24 h UV all kiiritamist, et leida, kuidas on muutunud erinevate elementide osakaalud proovi pinnakihis. Mõõdetud elemendid ja mõõtmisvahemikud on toodud allpool olevas tabelis (Tabel 4). XPS spektrite töötlemine viidi läbi CasaXPS programmiga.

**Tabel 4.** XPS-ga mõõdetud elemendid ja mõõtmisvahemikud.

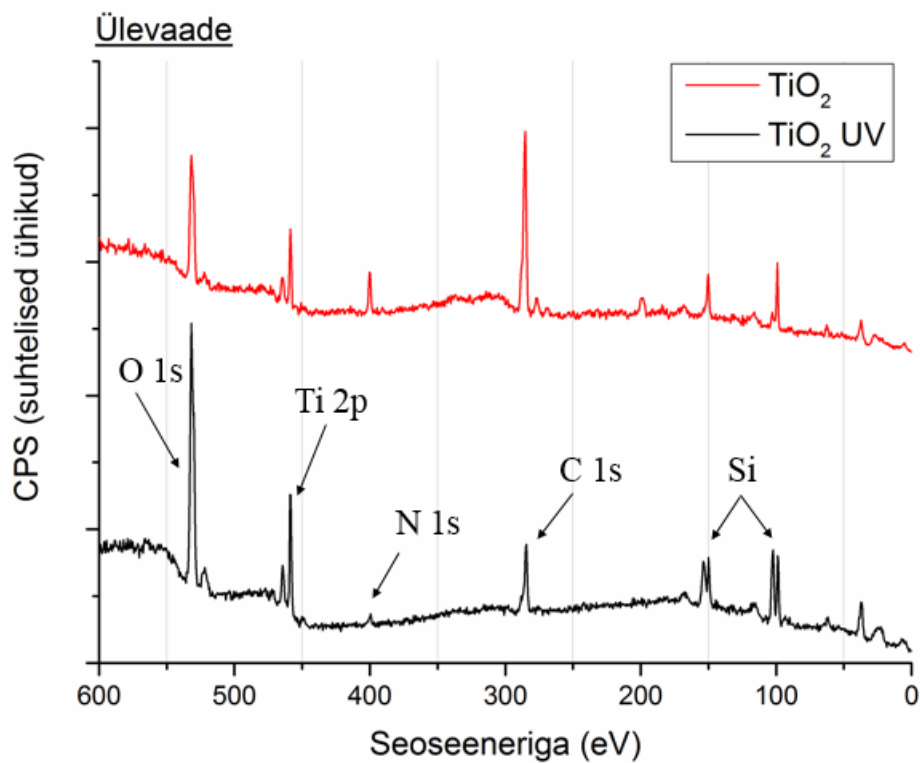
Mõõdetud spekter	Vahemik (eV)	Elektronorbitaali tähis	Samm (meV)
Ülevaade	0-600		500
Ti	450-470	2p	100
O	522-542	1s	100
C	274-294	1s	100
N	388-408	1s	100
Ag	360-380	3d	100

Eeldades, et titaani fotojoon on stabiilne, siis kalibreeriti graafikud titaani 2p<sub>3/2</sub> intensiivsuse maksimumi järgi.

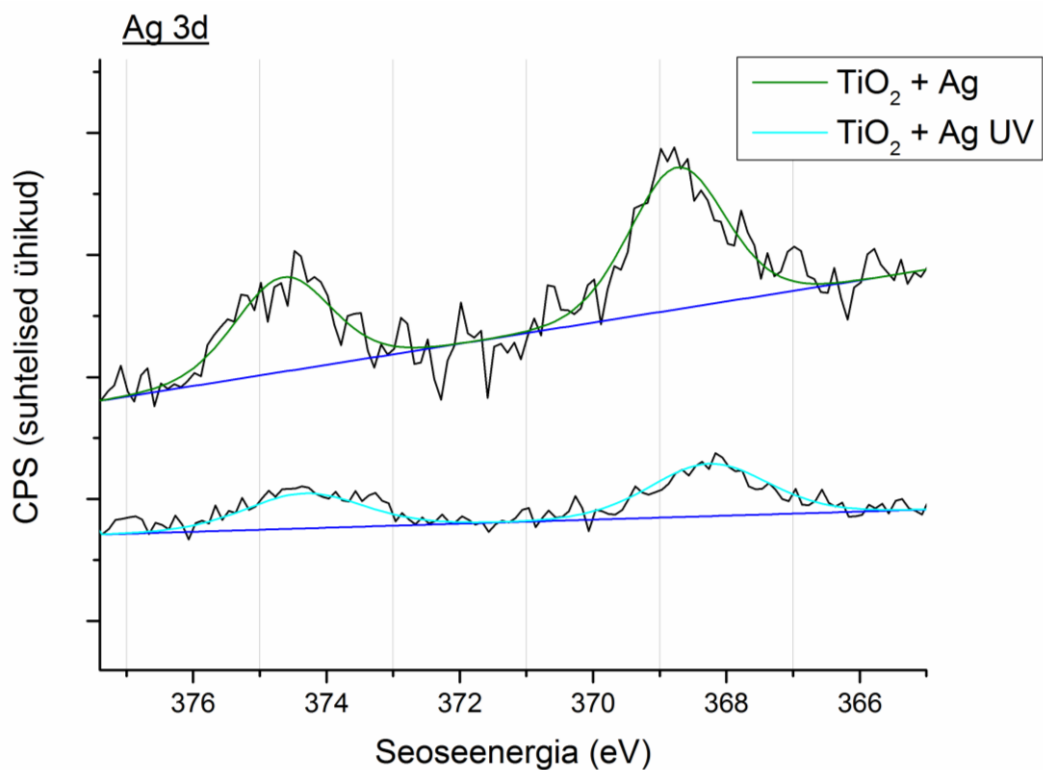
Võrreldes omavahel UV-kiirguse mõju nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag ja nano-TiO<sub>2</sub> kiledele, siis tulemused olid järgnevad. Fotokatalüüsi käigus hõbedaga proovis vähenes lämmastiku osakaal 3,2x ja süsinikul 3,9x. TiO<sub>2</sub> õhukese kilega proovis vähenes lämmastiku osakaal 5,2x ja süsiniku osakaal 4,1x. Kuna XPS on pinnatundlikum meetod kui XRF, siis olid XPS-i signaalid tugevamad ja muutused elementkoostises paremini jälgitavad, kuid XPS-i puhul on raske absoluutseid sisaldusi määrata. Hõbedata proovis oli fotokatalüüs efektiivsem – süsiniku ja lämmastiku osakaal langes rohkem (Joonised 18 ja 19). Lisaks mõõdeti ka ainult PVP-st valmistatud kile spekter (Lisa 2).



**Joonis 18.** XPS ülevaatespekter nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kile korral enne ja pärast UV-ga kiiritamist.



**Joonis 19.** XPS ülevaatespekter  $\text{TiO}_2$  proovi korral enne ja pärast UV-ga kiiritamist.



**Joonis 20.** Ag 3d fotojooned nano- $\text{TiO}_2$ /nano-Ag kilega proovi korral enne ja pärast UV-ga kiiritamist.

Metallilise hõbeda karakteristik seoseenergia intensiivsuse maksimum jääb 368,4 eV ümbrusesse ning hõbe(I)oksiidi iseloomulik intensiivsuse maksimum 367,7 eV juurde [61].

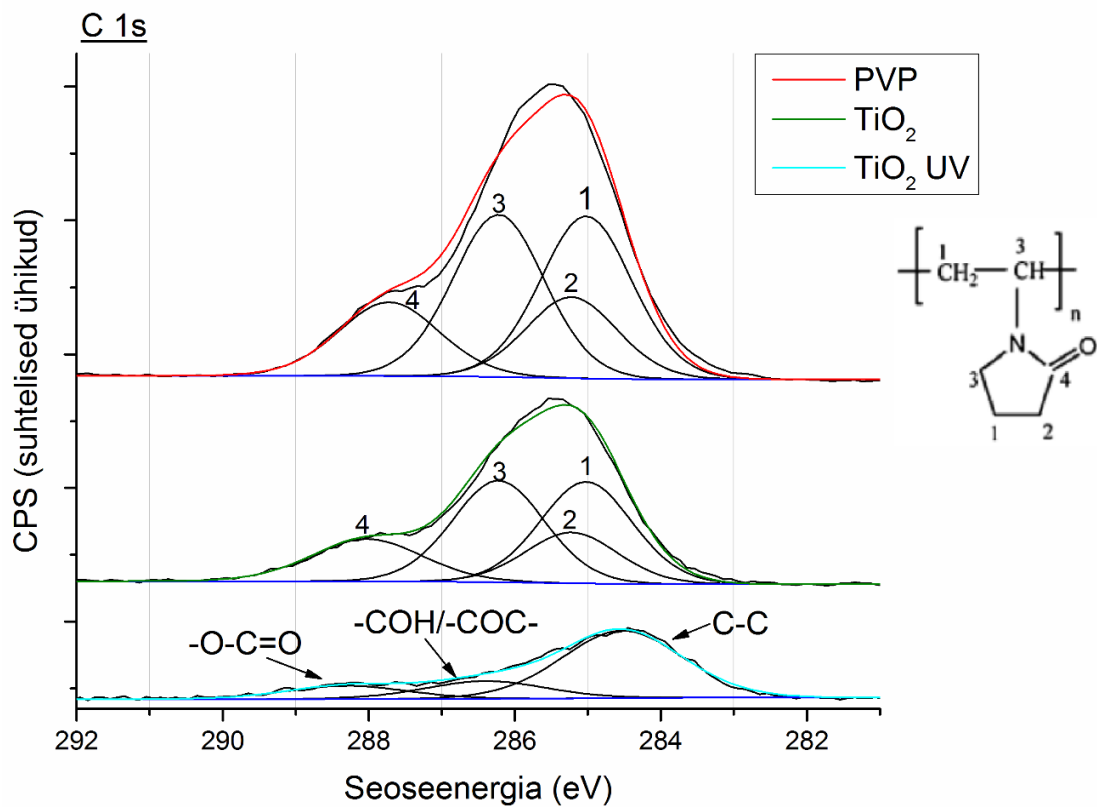


Hõbeda 3d elektronikihi seoseenergia väärtused kahanevad reas  $\text{Ag}(0) > \text{Ag}(\text{I})_2\text{O} > \text{Ag}(\text{III})$  ( $\text{Ag}(\text{I})\text{Ag}(\text{III})\text{O}_2$ ). Seega seoseenergia väärtuse suurenemine viitab oksüdatsiooniastme vähenemisele ehk metallilise ühendi tekke suunale. See on vastupidine tavapärastele seoseenergia nihetele XPS spektroskoopias. Tavapärasest vastupidiseid nihkeid on veel täheldatud mõnel keemilisel elemendil, näiteks Cd, Co, Cu ja Ba. Hõbeda oksiididel võib olla selle põhjuseks aatomituumast kaugel asetsev suur 5d orbitaal. [62]

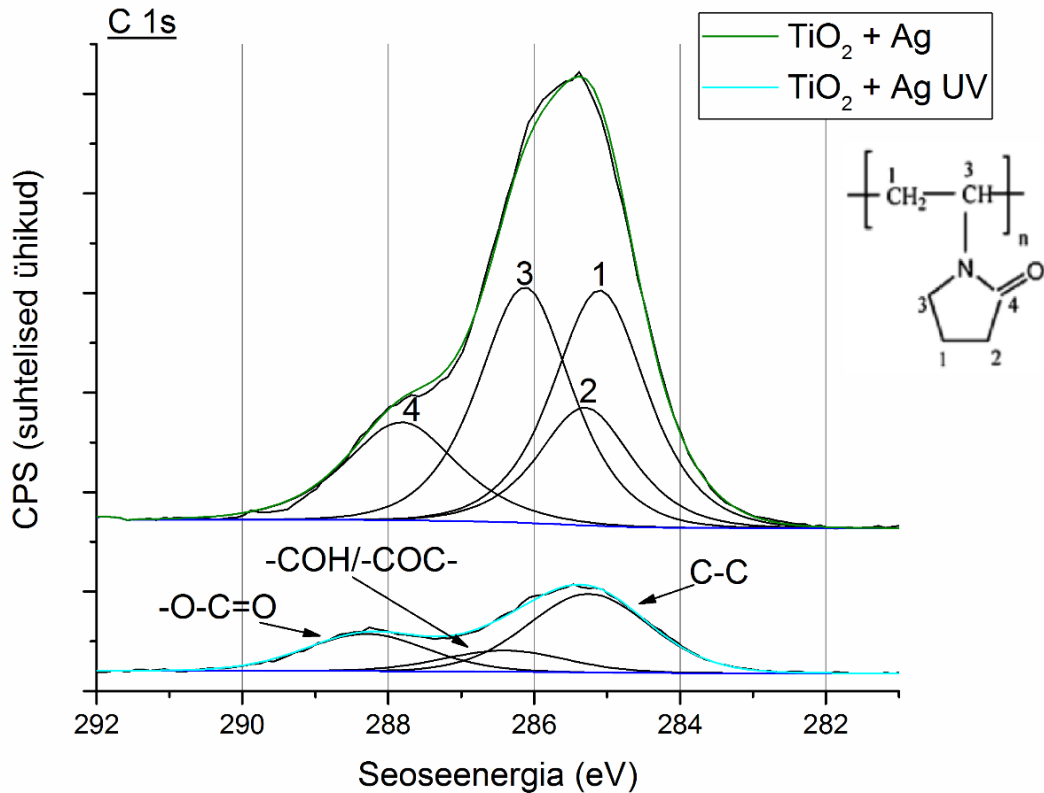
Esialgu oli mõõdetud hõbeda intensiivsuse maksimum asukohal 368,7 eV, pärast 24 h UV-kiirgust asukohal 368,3 eV (Joonis 20). Erinevas oksüdatsiooniastmes hõbeda aatomite osakaal fotooksidatsiooni käigus muutus. Saadi teada, et keskmistatult hõbeda seoseenergia vähenes, hõbeda oksüdatsiooniaste kasvas ning liikus metallilisest hõbedast oksidi suunal. Järelikult suurem osa proovis olevast hõbedast andis elektrone ära ja oli redutseerijaks. Tegu on üpriski väikeste intensiivsuse maksimumide asukohtade muutustega ning on keeruline üheselt väita, millised ühendid tekkisid.

Kilede pihustamise meetodit kasutades ei olnud tegu klassikalise dopeerimisega, kus kristallvõrestruktuuris oleks üks aatom teisega asendatud, vaid olid eraldiseisvate osakestena  $\text{TiO}_2$  ja Ag nanoosakesed. Ilmselt oli kile pinnal ka veeauru, millega hõbedaosakesed võisid reageerida ning hõbeoksiidi moodustada. Samuti võisid  $\text{TiO}_2$  fotokatalüüsi tagajärjel tekkinud OH-radikaalid hõbeda nanoosakesi hõbeoksiidiks oksüdeerida. Seega oleks mõistetav, miks antud juhul käitus hõbe redutseerijana, mitte tavapärase  $\text{TiO}_2$  fotokatalüüsi korral elektron-auk paaride tekkel elektronide liitjana. Hõbedaosakesed võivad käituda ka rekombinatsioonitsentritena ning hoopiski kiirendada elektroni ja augu rekombinatsiooni [6].

Intensiivsuse maksimumi asukoha määrab aatomi sidemed naaberaatomitega ehk keemiline ümbrus. Intensiivsus kasvab võrdeliselt kindla seoseenergiaga aatomite koguarvuga. Kahel järgneval graafikul on toodud ilmselt suures osas PVP-st tuleneva süsiniku graafikud. Kuna sama keemilise ümbrusega süsiniku aatomeid (Joonistel 21 ja 22 tähistatud numbritega 1 ja 3) on kaks korda enam, siis on ka nende intensiivsuste maksimumid suuremad. [63]



**Joonis 21.** Süsiniku 1s fotojooned PVP ja TiO<sub>2</sub> proovi korral enne ja pärast UV-ga kiiritamist.



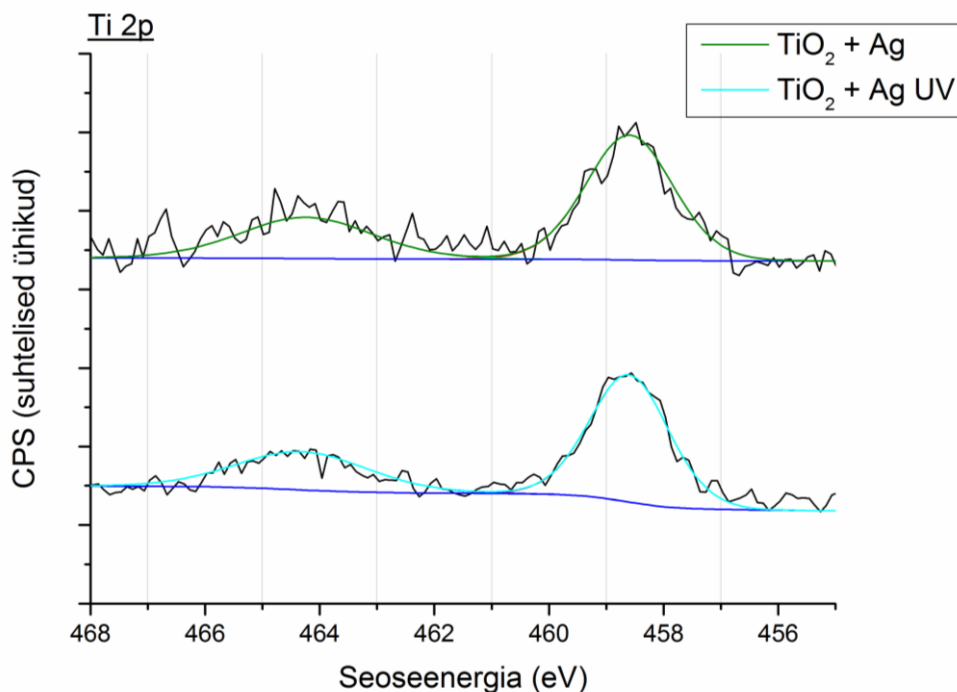
**Joonis 22.** Süsiniku 1s fotojooned nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilega proovi korral enne ja pärast UV-ga kiiritamist.

Pärast 24 tundi UV-kiirgust oli süsiniku osakaal vähenenud, kuid intensiivsuse maksimum täiesti kadunud ei olnud ehk kogu PVP lagundamiseks peaks proov veel kiiritada saama (Joonised 21 ja 22).

Kui võrrelda ainult PVP ning kahe erineva UV-ga kiiritamata proovi süsiniku 1s spektreid, siis võib leida intensiivsuse asukohtades erisusi. TiO<sub>2</sub> kilega proovis oli toimunud nihe seoseenergialt suurima väärtusega intensiivsusemaksimumi asukohas ehk seoseenergia väärtus oli suurenenud 0,3 eV võrra. Seoseenergia nihe suurema väärtuse poole viitab karbonüülrühma (C=O) seotusele TiO<sub>2</sub> nanoosakestega [63].

Pärast fotoooksüdatsiooni täheldati süsiniku fotojoone intensiivsuse vähenemist ning poollaiuste suurenemist. Ilmselt oli tekkinud palju sarnaseid süsinikühendeid, kuid süsiniku koguhulk samas vähenes.

TiO<sub>2</sub> kile UV-kiirgusega mõjutatud proovi süsiniku spektril on näha kõige suurema seoseenergiaga fotojoone laienemist ja suhtelise intensiivsuse kasvu võrreldes madalama seoseenergiaga komponendiga, mis viitab süsiniku oksüdeerumisele. Mõlema proovi UV-kiirguse all olnud proovi süsiniku fotojoontel on tekkinud kolm iseloomulikku intensiivsusemaksimumi. Kõige väiksema seoseenergia väärtuse juures olev maksimum vastab C-C sidemetele, väärtuselt järgmine 286,4 eV juures alkoholile või eetrile (-COH/-COC-) ning seoseenergia väärtuselt suurim, 288,3 eV vastab estrile (-O-C=O) [64,65].



**Joonis 23.** Titaani 2p fotojoon nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilega proovi korral enne ja pärast UV-ga kiiritamist.

Kalibreerimiseks kasutatud titaani  $2p_{3/2}$  spektril on näha, et enne ja pärast UV-ga kiiritamist on spekter jäänud suhteliselt muutumatuks, seda aga nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilega proovi korral (Joonis 23). Ainult nano-TiO<sub>2</sub> proovi korral oli pärast UV-ga kiiritamist Ti suhteline osakaal kasvanud. Esiteks ei pruukinud proov masinas samasse kohta sattuda ning kuna süsiniku osakaal kahanes, siis selle arvelt võiski Ti osakaal kasvada. Samuti võib titaani 2p intensiivsuse maksimumide samaks jäämist nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilega proovis võrrelda fotokatalüüsi tulemustega. Kuna hõbedaga kile korral fotokatalüüs nii efektiivne ei olnud, kui ainult TiO<sub>2</sub>-ga proovi korral, siis seega ei vähenenud hõbedaga proovis teiste elementide osakaal (C, N) niivõrd palju ning titaani suhteline osakaal jäi ligikaudu samaks.

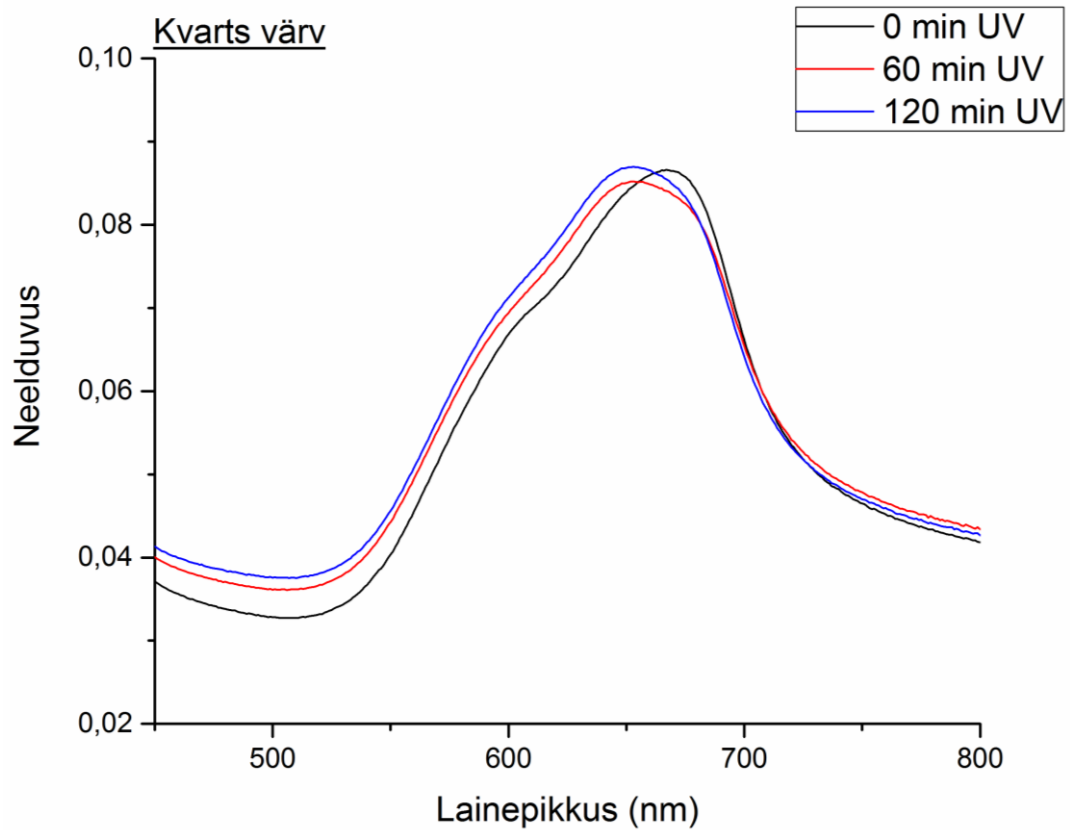
Hõbedaga proovi korral lämmastiku seoseenergia asukoht suurenes ligikaudu 0,3 eV võrra ehk oksüdatsiooniaste suurenes. Hõbedaga proovis lämmastiku seoseenergia asukoht muutus liiga vähe, et midagi kindlat väita (-0,1 eV).

#### **3.2.4 Fotokatalüütilisuse hindamine värvaine lagunemise jälgimise teel (UV-Vis spektroskoopia)**

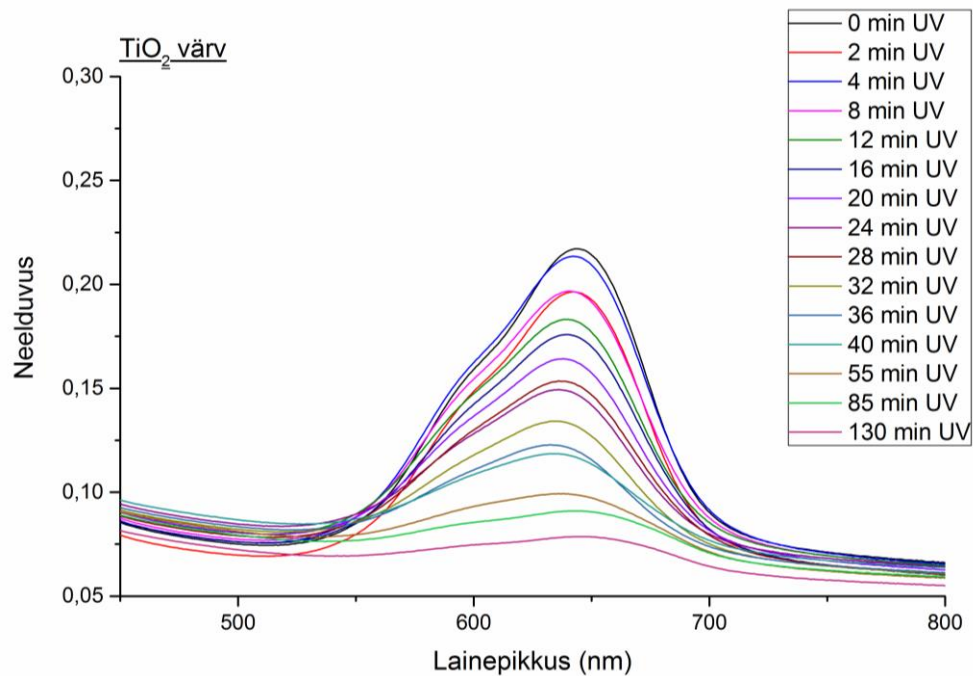
Valmistatud kilede fotokatalüütilise aktiivsuse hindamiseks jälgiti pinnale kaetud värvaine lagunemist UV-kiirgusega aktiveerimise toimet. Pinnad kaeti vurrkatmismeetodil briljantsinise lahusega (244 µM). Seejärel kiiritati pindu kliimakambris Memmert CTC 256 (70% suhteline õhuniiskus, 25 °C) UV-lambi all (22 W/m<sup>2</sup> UVA, 1 W/m<sup>2</sup> UVB) ning mõõdeti neelduvust 0-40 min jooksul iga kahe minuti järel ning 55 min, 85 min ja 130 min möödumisel Cary Series UV-Vis NIR spektrofotomeetriga.

Võrdlusena mõõdeti ainult värvainega kaetud kvartsplaadilt 0 min, 60 min ja 120 min järel neelduvust (Joonis 24). TiO<sub>2</sub>-ga kaetud plaatidel fotokatalüüsi käigus värvaine hulk kilel vähenes ning seega neelduvus vähenes (Joonis 25). Kõik uuritavad plaadid olid PVP lagundamiseks olnud enne mõõtmisi 24 h UV-kiirguse all.

Briljantsinise neelduvuse lainepikkuse maksimum asub 630 nm juures [66].



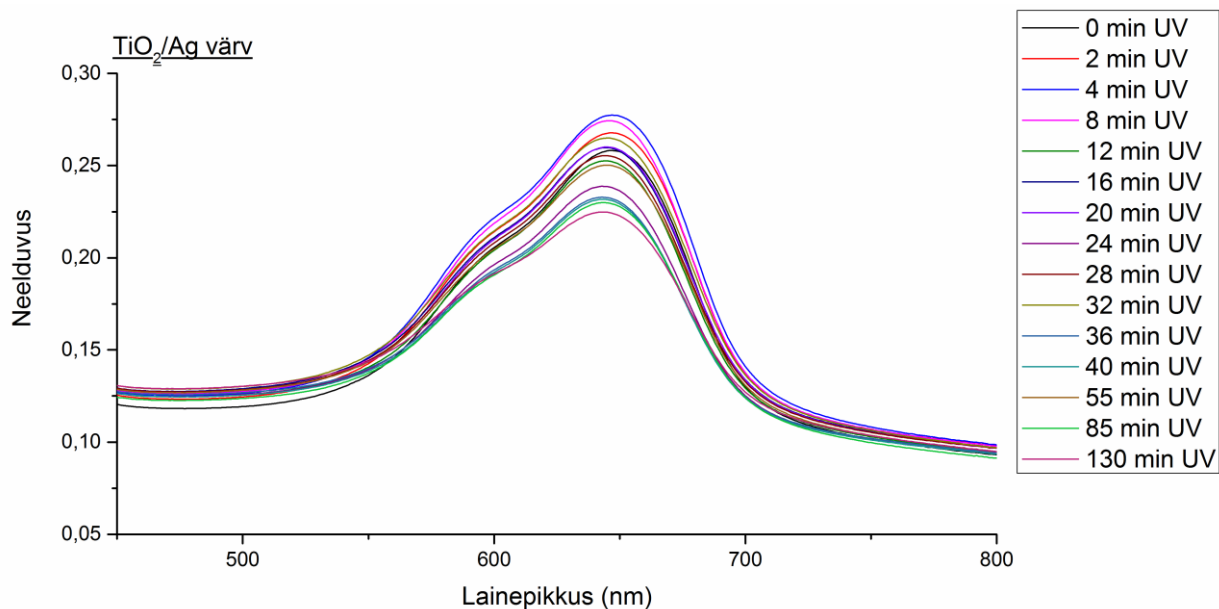
**Joonis 24.** Värvaine neelduvuse muutus kvartsplaadil.



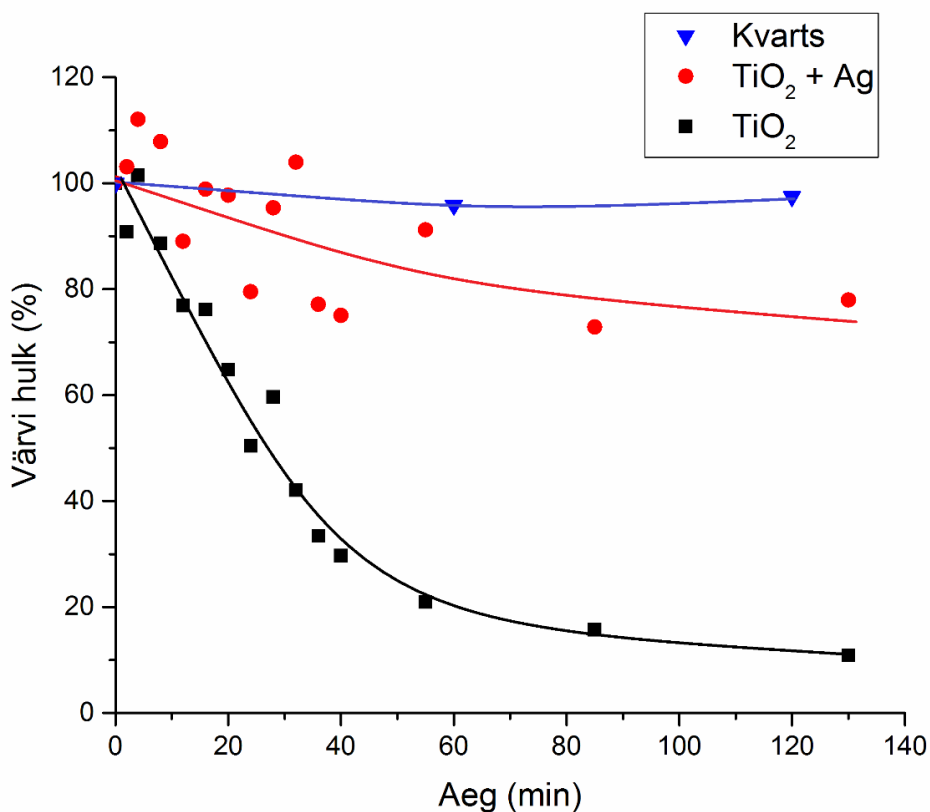
**Joonis 25.** Värvaine neelduvuse muutus TiO<sub>2</sub> kilega kaetud alusel.

Joonistelt on näha, et tavalisel kvartsplaadil ei muutunud värvaine neelduvus peaaegu üldse (Joonised 24 ja 27) ning hõbedaga proovi korral olid muutused neelduvuses küll olemas,

aga võrreldes TiO<sub>2</sub> kilega prooviga palju ebaühtlasemad ning väiksemate muutustega (Joonised 26 ja 27). Selged muutused neelduvuses olid nähtavad TiO<sub>2</sub> proovi korral, kus aja möödudes briljantsinise hulk vähenes (Joonised 25 ja 27).



**Joonis 26.** Värvaine neelduvuse muutus nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilega kaetud alusel.



**Joonis 27.** Värvaine hulga vähenemise sõltuvus UV-kiirgusega kiiritamise ajast. Jooned on toodud graafiku paremaks jälgimiseks.

## Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli võrrelda nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag ja TiO<sub>2</sub> nanoosakestest valmistatud kilede fotokatalüütilisi omadusi ning hinnata UV-kiirguse mõju kilede elementkoostisele. Mõlemat tüüpi nanoosakesed valmistati, kasutades märja keemia meetodeid ning kilede saamiseks pihustati osakesi alustele. Kõigepealt hinnati sünteesitud osakeste suurust DLS meetodi abil. Nanoosakeste valmistamisel kasutati nende stabiliseerijana vees lahustuvat polümeeri PVP, seega kiiritati valitud hulka kilesid PVP hulga fotokatalüütiliseks vähendamiseks 24 h UV-kiirgusega. Seejärel määrati nii nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kui ka TiO<sub>2</sub> kiiritatud ja kiiritamata kilede elementkoostis. TEM ja SEM/EDX abil saadi lisainfot osakeste suuruse ja kuju kohta, millest viimane andis kinnitust ka proovi elementkoostisele.

Raman spektroskoopia abil määrati TiO<sub>2</sub> kristallstruktuur, milleks oli kõige fotokatalüütilisemate omadustega kristallstruktuur – anataas. XPS meetodi tulemuste põhjal selgus, et fotokatalüüs oli efektiivsemalt toimunud ilma hõbedata proovi korral, kus süsiniku ja lämmastiku osakaal vähenes rohkem pärast 24 tundi UV-kiirgust. Nende mõlema elemendi vähenemist proovides UV-kiirguse toime kinnitasid ka XRF mõõtmise tulemused. XPS mõõtmiste järel selgus, et nihe süsiniku 1s spektris võis olla tingitud PVP karbonüülrühma (C=O) seondumisest TiO<sub>2</sub> nanoosakestega. Samuti saadi teada, et keskmistatult hõbeda seoseenergia vähenes, hõbeda oksüdatsiooniate kasvas ning liikus metallilisest hõbedast oksiidi suunal. Järelikult suurem osa proovis olevast hõbedast andis elektrone ära ja oli redutseerijaks. Seda võib põhjendada kile pinnal leiduva suure veehulga ning fotokatalüüsi reaktsioonides tekkivate OH-radikaalide oksüdeeriva toimega hõbedaosakestele.

Kilede fotokatalüütiliste omaduste hindamiseks määrati värvaine (briljantsinine) lagunemiskiirust UV-kiirguse mõjul erinevate ajavahemike jooksul. Selgus, et suurem fotokatalüütiline toime oli TiO<sub>2</sub> kilel. Nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag kilel küll mõningal määral värvkatte hulk vähenes, kuid muutused olid üpris väikesed ning ebaühtlased. Võrdluseks kasutatud ainult värvainega kaetud kvartsplaadil briljantsinise lagunemist ei ilmnenu. Hõbeda nanoosakeste pärssiv mõju TiO<sub>2</sub> fotokatalüütilistele omadustele võis olla tingitud Ag osakeste käitumisest rekombinatsioonitsentritena elektronide ja aukude rekombinatsioonil.

Antud teema edasiseks arendamiseks võib analüüsida TiO<sub>2</sub> ja hõbeda nanoosakeste erinevate kontsentratsioonidega suspensioonidest valmistatud kilede seeria omadusi ning leida optimaalne kontsentratsioon, kus paraneksid kilede fotokatalüütilised omadused. Lisaks peab

uurima valmistatud kilede antimikroobseid omadusi, mida käesoleva töö käigus teha ei õnnestunud.



## **Tänuavaldused**

Soovin tänada lõputöö valmimisele kaasa aitamises kõigepealt oma juhendajaid Urmas Joosti, Meeri Visnapuud ja Vambola Kisandit, mitmekülgse abi eest Kadi Külasalu, SEM-i pildid teinud Rando Saart, XRF-analüüsi sooritanud Aivar Tarret, XPS mõõtmistel aidanud Leonard Matisenit ning kilede pihustamisele kaasa aitamises Martin Timuskit.

# **Influence of silver nanoparticles to TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalytic activity**

**Egle Truska**  
**Summary**

The aim of this research was to compare photocatalytic properties of thin films made of nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag and nano-TiO<sub>2</sub> particles and to evaluate the influence of UV irradiation to chemical composition. Both nanoparticles were prepared by sol-gel method and particles were sprayed on substrates to prepare thin nanoparticle based films. The size of synthesized particles was at first evaluated by DLS method. Water soluble polymer PVP was used as nanoparticle stabilizer, therefore a number of samples was irradiated by UV-light for 24 h to photocatalytically reduce the amount of PVP. After that, the chemical composition of nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag and TiO<sub>2</sub> samples was determined. Some additional information about the size and morphology of nanoparticles was obtained by TEM and SEM/EDX. The latter also provided information about the chemical composition of the sample.

Raman spectroscopy helped to determine that TiO<sub>2</sub> was in its most catalytically active crystal phase – anatase phase. XPS method clarified that photocatalysis was more efficient on the sample without silver particles, where the proportion of carbon and nitrogen decreased more after 24 h of UV irradiation. XRF method affirmed that relative amount of both of these elements was decreased by UV irradiation on both samples. The shift on carbon 1s orbital spectra was assumed to be caused by PVP carbonyl group (C=O) attached to TiO<sub>2</sub> nanoparticles. It was also seen that binding energy of silver decreased and silver oxidation state increased, therefore it was assumed that silver formed an oxide i.e. silver acted as an electron donor and reducing agent. This could have happened because of the large amount of water on the surface of the thin film and due to the OH-radicals from photocatalytic pathway, which act as oxidizing agents to silver particles.

To evaluate the photocatalytic properties the surfaces were covered with brilliant blue dye and irradiated with UV light. At certain times decomposition of the dye was measured. It was clarified that TiO<sub>2</sub> surface had great photocatalytic properties. On nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag thin film the amount of dye decreased, but the changes were quite small and inconsistent. Surface covered with only dye did not show any decomposing/photocatalytic properties. Silver nanoparticles decreasing influence on TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity could have been because of silver particles acting as recombination centres on electrons and holes faster recombination.

The research can be further improved by evaluating the photocatalytic properties of surfaces with variable nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Ag ratios and finding the optimum ratio for efficient photocatalysis. Also, antimicrobial properties of the surfaces could be examined.

## Kasutatud kirjandus

- [1] S. Kawasumi, M. Yamada, M. Honma, Metallic bactericidal agent, United States Patent, patendi number 5824267, prioriteedikuupäev 20.10.1998.
- [2] R. Janardhanan, M. Karuppaiah, N. Hebalkar, T.N. Rao, Synthesis and surface chemistry of nano silver particles. *Polyhedron*. 28 (2009) 2522–2530.
- [3] T. P. T. Cushnie, P. K. J. Robertson, S. Officer, P. M. Pollard, R. Prabhu, C. McCullagh, et al., Photobactericidal effects of TiO<sub>2</sub> thin films at low temperatures—A preliminary study. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 290–294.
- [4] H. S. Nalwa (ed), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Kaiserslautern, 2004, pp. 505-535.
- [5] D. S. Lee, Y. W. Chen, Nano Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by chemical deposition and its photocatalytic activity. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 705–712.
- [6] U. Joost, R. Pärna, M. Lembinen, K. Utt, I. Kink, M. Visnapuu, et al., Heat treatment and substrate dependant properties of titania thin films with high copper loading. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 210 (2013) 1201–1212.
- [7] A. Ivask, I. Kurvet, K. Kasemets, I. Blinova, V. Aruoja, S. Suppi, et al., Size-dependent toxicity of silver nanoparticles to bacteria, yeast, algae, crustaceans and mammalian cells in vitro. *PLoS One*. 9 (2014).
- [8] D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, J. Chen, R. Jiang, Large-scale synthesis of silver nanowires via a solvothermal method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 22 (2011) 6–13.
- [9] F. M. Reicha, A. Sarhan, M. I. Abdel-Hamid, I. M. El-Sherbiny, Preparation of silver nanoparticles in the presence of chitosan by electrochemical method. *Carbohydr. Polym.* 89 (2012) 236–244.
- [10] J. Jiu, K. Murai, D. Kim, K. Kim, K. Suganuma, Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process. *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 333–338.
- [11] G. Aksomaityte, M. Poliakoff, E. Lester, The production and formulation of silver nanoparticles using continuous hydrothermal synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 85 (2013) 2–10.
- [12] D. Spadaro, E. Barletta, F. Barreca, G. Currò, F. Neri, Synthesis of PMA stabilized silver nanoparticles by chemical reduction process under a two-step UV irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3812–3816.
- [13] S. Coskun, B. Aksoy, H. E. Unalan, Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study. *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 4963–4969.

- [14] J. Jiu, K. Murai, K. Kim, K. Suganuma, Synthesis of silver nanorods and application for die attach material in devices. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21 (2010) 713–718.
- [15] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver. *Chem. - A Eur. J.* 11 (2005) 454–463.
- [16] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Chem. Mater.* 14 (2002) 4736–4745.
- [17] X. Tang, M. Tsuji, P. Jiang, M. Nishio, S. M. Jang, S. H. Yoon, Rapid and high-yield synthesis of silver nanowires using air-assisted polyol method with chloride ions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 338 (2009) 33–39.
- [18] J. Y. Lin, Y. L. Hsueh, J. J. Huang, The concentration effect of capping agent for synthesis of silver nanowire by using the polyol method. *J. Solid State Chem.* 214 (2014) 2–6.
- [19] J. H. Byeon, Y. W. Kim, A novel polyol method to synthesize colloidal silver nanoparticles by ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 209–215.
- [20] F. Fievet, J. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics.* 32-33 (1989) 198–205.
- [21] S. Coskun, B. Aksoy, H. E. Unalan, Supporting Information Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An extensive parametric study. *Cryst. Growth Des.* 2 (2011) 2–5.
- [22] M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky, Benzyl alcohol and titanium tetrachloride - A versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles. *Chem. Mater.* 14 (2002) 4364–4370.
- [23] A. Nikfarjam, N. Salehifar, Improvement in gas-sensing properties of TiO<sub>2</sub> nanofiber sensor by UV irradiation. *Sensors Actuators B Chem.* 211 (2015) 146–156.
- [24] M. Hosseini-Sarvari, Nano-tube TiO<sub>2</sub> as a new catalyst for eco-friendly synthesis of imines in sunlight. *Chinese Chem. Lett.* 22 (2011) 547–550.
- [25] I. Hanzu, V. Hornebecq, T. Djenizian, P. Knauth, In situ study of electrochromic properties of self-assembled TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Comptes Rendus Chim.* 16 (2013) 96–102.
- [26] B. Yu, J. Zeng, L. Gong, M. Zhang, L. Zhang, X. Chen, Investigation of the photocatalytic degradation of organochlorine pesticides on a nano-TiO<sub>2</sub> coated film, *Talanta.* 72 (2007) 1667–1674.
- [27] Y. K. Kim, K. Y. Lee, O. K. Kwon, D. M. Shin, B. C. Sohn, J. H. Choi, Size dependence of electroluminescence of nanoparticle (rutile-TiO<sub>2</sub>) dispersed MEH-PPV films. *Synth. Met.* 111 (2000) 207–211.

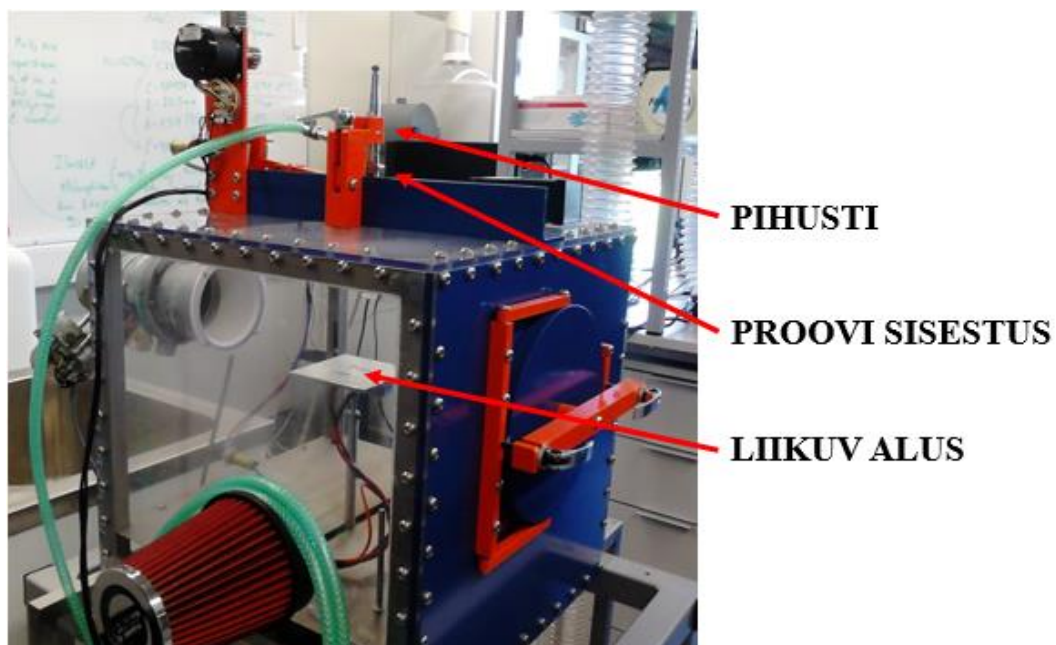
- [28] R. C. Jayasinghe, A. G. U. Perera, H. Zhu, Y. Zhao, Optical properties of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films and their application as antireflection coatings on infrared detectors. *Opt. Lett.* 37 (2012) 4302.
- [29] Y. V Kolen'ko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov, N. N. Oleynikov, Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders from aqueous TiOSO<sub>4</sub> solutions under hydrothermal conditions. *Mater. Lett.* 57 (2003) 1124 – 1129.
- [30] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, High purity anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8659–8666.
- [31] E. Schöler, A. K. Gustavsson, S. Hertenberger, K. Sattler, Solar photocatalytic and electrokinetic studies of TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticle suspensions. *Sol. Energy.* 96 (2013) 220–226.
- [32] D. P. MacWan, P. N. Dave, S. Chaturvedi, A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications. *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 3669–3686.
- [33] B. K. Mutuma, G. N. Shao, W. D. Kim, H. T. Kim, Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. *J. Colloid Interface Sci.* 442 (2015) 1–7.
- [34] M. Hatat-Fraile, J. Mendret, M. Rivallin, S. Brosillon, Effect of hydrodynamics during sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: From morphology to photocatalytic properties. *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 2389–2400.
- [35] Y. K. Kho, W. Y. Teoh, L. Mädler, R. Amal, Dopant-free, polymorphic design of TiO<sub>2</sub> nanocrystals by flame aerosol synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 2409–2416.
- [36] A. K. Bhanwala, A. Kumar, D. P. Mishra, J. Kumar, Flame aerosol synthesis and characterization of pure and carbon coated titania nano powder. *J. Aerosol Sci.* 40 (2009) 720–730.
- [37] N. Ghows, M. H. Entezari, Ultrasound with low intensity assisted the synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> without calcination. *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 878–883.
- [38] J. Hou, X. Yang, X. Lv, M. Huang, Q. Wang, J. Wang, Controlled synthesis of TiO<sub>2</sub> mesoporous microspheres via chemical vapor deposition. *J. Alloys Compd.* 511 (2012) 202–208.
- [39] S. Chin, E. Park, M. Kim, G. N. Bae, J. Jurng, Synthesis and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by chemical vapor condensation method with different precursor concentration and residence time. *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 470–476.
- [40] S. R. Dhage, V. D. Choube, V. Samuel, V. Ravi, Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> at 100 °C, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2310–2313.

- [41] C. Lao, Y. Chuai, L. Su, X. Liu, L. Huang, H. Cheng, et al., Mix-solvent-thermal method for the synthesis of anatase nanocrystalline titanium dioxide used in dye-sensitized solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 85 (2005) 457–465.
- [42] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Villain, E. Tronc, J.-P. Jolivet, Size tailoring of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy. *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 877–882.
- [43] E. Scolan, C. Sanchez, Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles. *Chem. Mater.* 10 (1998) 3217–3223.
- [44] L. Bourget, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, Non-hydrolytic sol–gel routes to oxides. *J. Non. Cryst. Solids*. 242 (1998) 81–91.
- [45] J. Zhang, P. Liu, Z. Lu, G. Xu, X. Wang, L. Qian, et al., One-step synthesis of rutile nano-TiO<sub>2</sub> with exposed {111} facets for high photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 133–139.
- [46] H. Xu, M. Li, Z. Jun, Preparation, characterization, and photocatalytic studies on anatase nano-TiO<sub>2</sub> at internal air lift circulating photocatalytic reactor. *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3144–3148.
- [47] P. Supphasirongjaroen, P. Praserttham, J. Panpranot, D. Na-Ranong, O. Mekasuwandumrong, Effect of quenching medium on photocatalytic activity of nano-TiO<sub>2</sub> prepared by solvothermal method, *Chem. Eng. J.* 138 (2008) 622–627.
- [48] J. F. Lei, K. Du, R. H. Wei, J. Ni, S. F. Zhang, Controllable synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> with nano-carved surface morphologies, *Mater. Lett.* 134 (2014) 1–4.
- [49] H. Jensen, A. Soloviev, Z. Li, E. G. Søgaaard, XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 239–249.
- [50] D. J. R. Gutiérrez, N. R. Mathews, S. S. Martínez, Photocatalytic activity enhancement of TiO<sub>2</sub> thin films with silver doping under visible light. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 262 (2013) 57–63.
- [51] B. Xin, L. Jing, Z. Ren, B. Wang, H. Fu, Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 2805–2809.
- [52] F. Gao, Y. Yang, T. Wang, Preparation of porous TiO<sub>2</sub>/Ag heterostructure films with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.* 270 (2015) 418–427.
- [53] A. A. Hebeish, M. M. Abdelhady, A. M. Youssef, TiO<sub>2</sub> nanowire and TiO<sub>2</sub> nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and self-cleaning cotton textile. *Carbohydr. Polym.* 91 (2013) 549–559.

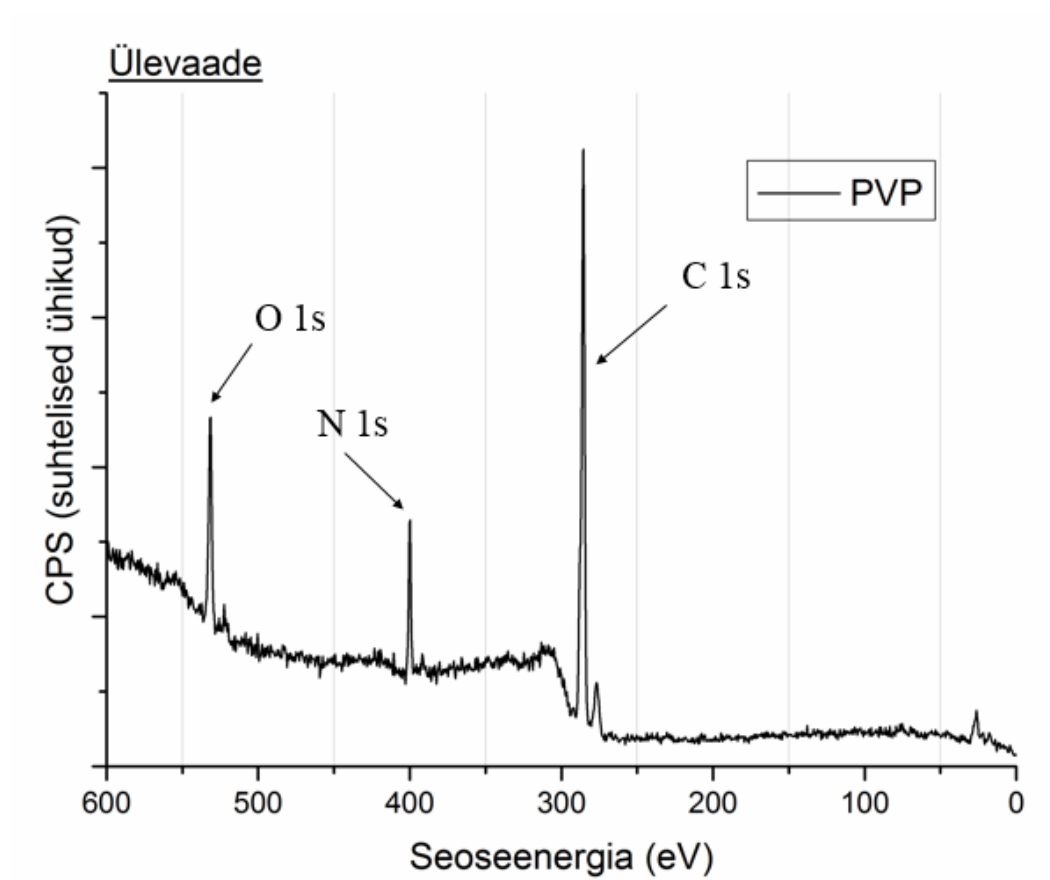
- [54] Malvern Zetasizer Nano ZSP kasutusjuhend. Saadaval: <http://www.malvern.com/en/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zsp/> viimati külastatud 27.05.2015.
- [55] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, New York, 2005, pp. 57–88; 125–151.
- [56] B. Schrader (ed), *Infrared and Raman spectroscopy*, VCH, New York, 1996, pp. 18–186.
- [57] H. R. Verma, *Atomic and Nuclear Analytical Methods*, Springer, Berlin, 2007, pp. 1–90; 213–241.
- [58] C. N. R. Rao, *Ultraviolet and visible spectroscopy chemical applications*, Butterworth & Co Ltd, London, 1961, pp. 1–8.
- [59] C. Sentein, B. Guizard, S. Giraud, C. Yé, F. Ténégal, Nanoparticles Synthesized By Laser Pyrolysis in Aqueous Suspensions. *J. Phys. Conf. Ser.* 170 (2009) 012013.
- [60] I. A. Alhomoudi, G. Newaz, Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO<sub>2</sub> thin film. *Thin Solid Films.* 517 (2009) 4372–4378.
- [61] S. Calderon V, A. Cavaleiro, S. Carvalho, Chemical and structural characterization of ZrCNAg coatings: XPS, XRD and Raman spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 346 (2015) 240–247.
- [62] A. Grzelak, T. Jaroń, Z. Mazej, T. Michałowski, P. Szarek, W. Grochala, Anomalous chemical shifts in X-ray photoelectron spectra of sulfur-containing compounds of silver (I) and (II). *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 202 (2015) 38–45.
- [63] Y. Zhang, J. Y. Liu, S. Ma, Y. J. Zhang, X. Zhao, X. D. Zhang, et al., Synthesis of PVP-coated ultra-small Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a MRI contrast agent. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 21 (2010) 1205–1210.
- [64] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, et al., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* 46 (2008) 833–840.
- [65] B. P. Payne, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 184 (2011) 29–37.
- [66] J. Germán-Heins, M. Flury, Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength. *Geoderma.* 97 (2000) 87–101.



## Lisad



Lisa 1. Kilede pihustamiseks kasutatud masin ja selle olulisemad osad.



Lisa 2. XPS ülevaatespekter PVP-l.

## **Kasutusõigus**

### **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Egle Truska

(sünnikuupäev: 20.11.1992)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Hõbeda nanoosakeste mõju TiO<sub>2</sub> nanoosakeste fotokatalüütilistele omadustele“,

mille juhendajad on Urmas Joost, Vambola Kisand ja Meeri Visnapuu,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **28. 05. 2015**